


DIE OBJEKTIEWE EVALUERING VAN
GEURSTOWWE

deur

J. le Roux B.Sc. (Hons.)

Promotor: Prof. Dr. M.J. de Vries



Skripsie ingelewer ter verkryging
van die graad Magister in Chemie
aan die Universiteit Stellenbosch.

De Beers Instituut vir Chemie
Stellenbosch.

Maart 1967.

BEDANKINGS

My ~~dank~~aan die Departement van Landbou Tegniese Dienste vir studieverlof en finansiële hulp wat hierdie ondersoek moontlik gemaak het.

Aan my promotor, Prof. dr. M.J. de Vries, my opregte dank vir sy hulp en leiding tydens hierdie ondersoek.

Aan Marlene, vir al die opofferings wat sy gedurende die volle duur van my studies gemaak het, my gewaardeerde en opregte dank.

Aan mev. P. de Wet my dank vir die afronding van die sketswerk.

Aan mev. E. Jordaan my dank vir die behartiging van die tikwerk.

INHOUD

HOOFSTUK I:	Bladsy
Inleiding:	
Algemeen	1
Fisiologie van die reuksin	2
Algemene opmerkings oor reuksin	4
Reuk en molekulêre-struktuur	5
Probleme by die reukstudie	9
Teorieë oor die reuksin	12
 HOOFSTUK II:	
Elektroniese analoog vir die reukproses:	
Teoretiese oorwegings	22
Instrumentering	24
 HOOFSTUK III :	
Die objektiewe evaluering van geurstof komponente:	
Doel	27
Toerusting	27
Proefprosedure	35
 HOOFSTUK IV:	
Resultate en Bespreking	41
Gevolgtrekking	63
 LITERATUURVERWYSINGS	65

HOOFSTUK I

INLEIDINGALGEMEEN.

Die moontlike verband wat mag bestaan tussen chemiese struktuur en fisiese en chemiese eienskappe het chemici jare lank geïnteresseer. 'n Opspraakwekkende prestasie van die 20ste eeu was die ontwikkeling van 'n hoogs verfynde teorie, wat die verwantskap tussen chemiese struktuur en die absorpsie van elektromagnetiese straling weergee. Die fenomenale invloed wat hierdie teorie op die groei van organiese chemie uitgeoefen het, is welbekend. Alvorens hierdie teorie ontwikkel kon word en tot sy reg kon kom, moes 'n magdom data, aan die hand waarvan die voorgestelde teorieë getoets kon word, ingesamel word.

Die studie van die absorpsiespektra van verbindings het in werklikheid begin as 'n studie van die kleur van verbindings en laasgenoemde is verwant aan 'n studie van die gesigssin. Netso het die reuk- en smaaksin vanaf die totstandkoming van die struktuur-teorie chemici geïnteresseer en vandag bevat die chemiese literatuur 'n menigte inligting oor smaak en veral reuk van chemiese verbindings. Ten spyte hiervan is die teorie van die verwantskap tussen die reuk en die struktuur van verbindings in die beginstadium van sy ontwikkeling. In werklikheid is die probleem dat daar baie data en 'n groot aantal teorieë is, maar die data is nie altyd dié wat benodig word om die teorieë te toets nie.

Verskeie faktore en probleme is verantwoordelik vir die stadige ontwikkeling van 'n volledige teorie oor die

reuksin. 'n Beter insig hierin, asook in die teorieë soos dit vandag bestaan, sal verkry word deur 'n voorafgaande beskouing van die fisiologie van die reuksin en algemene opmerkings oor die reuksin, te maak.

FISIOLOGIE VAN DIE REUKSIN

Die organoleptiese kwaliteit van veral voedsel is die resultante van tenminste drie onderskeibare kwaliteite: tekstuur, smaak en reuk. Die laasgenoemde twee word dikwels saamgevat deur die enkele term geur, maar 'n redelik maklike onderskeid kan gemaak word. Reuk op sigself is ook die resultante van twee duidelik onderskeibare sensasies: die werklike reuksensasie wat deur die reukorgane se senuweestelsel na die brein gesein word en die chemiese irritasie wat deur die trigeminus-senuwee na die brein gesein word. By die mens is die slymvliese vir die laasgenoemde sensasie verantwoordelik.¹⁾

Die menslike reukorgane bestaan uit twee kolle geel weefsel van ongeveer een vierkante duim, een aan elke kant in die boonste gedeelte van die neusholte geleë. Die reukselle is lank en nou met 'n buisagtige gedeelte wat tot die oppervlakte strek en in 'n afgeronde vergroting eindig, waaruit uiters dun haaragtige filamente deur die slym, wat die weefsel bedek, dring. Dit word algemeen aanvaar dat hierdie haartjies die reuk-reseptors is. Die reukselle is deur stutselle omgeef. Elke reuksel het 'n enkele senuwee wat sy individualiteit behou totdat dit 'n deel van die brein, bekend as die reukbol, bereik. Gesamentlik beslaan dié senuweevesels die reuksenuwees. Geen eenstemmigheid kan bereik word of daar verskillende tipes reukselle is wat

tussen die verskillende reuke kan onderskei nie.

Struktuurverskille is wel waargeneem, maar dit kon tot nog toe nie met reukdiskriminasie in verband gebring word nie.²⁾

Die pigment wat verantwoordelik is vir die geel kleur van die reukepiteel (bedekkingsweefsel) het ook aanleiding gegee tot vele spekulasies. Die meeste navorsers glo dat die pigment eerder in die stutselle as in die reukselle voorkom; dit is ontmoedigend want as die pigment direk by die reukproses betrokke is, kan verwag word dat dit hoofsaaklik in die reukselle self sal voorkom. Die geel kleur dui op die teenwoordigheid van 'n karotenoïed. Sommige navorsers het oor die teenwoordigheid van vitamien A en ander karotenoïede berig, maar dit kon nie deur ander navorsers bevestig word nie. As 'n karotenoïed betrokke is by die reukproses, sal die reuksin verwant wees aan die gesigssin wat 'n cis-trans isomerisasie van die karotenoïed, retineen, in die retina behels.

Die reuk van 'n verbinding is 'n fisiese eienskap net soos kleur, smeltpunt, digtheid, ens. Daarom is dit van spesiale belang vir die chemikus omdat die reuksin baie meer sensitief is as smaak en chemiese irritasie.

Ongelukkig word met die reuksin nie dieselfde presiesheid verkry as deur ander minder subjektiewe metodes nie en alleen in enkele gevalle is hiervan gebruik gemaak. So het Tiemann hom sterk deur die reuk van die produkte laat lei by die sintetiese bereiding van α - en β -jonoon.³⁾

Deur gaschromatografiese analises kan die teenwoordigheid van 'n groot aantal vlugtige organiese verbindings aangetoon word. Sommige kom in uiters klein hoeveelhede voor en die organoleptiese betekenis van mengsels van spoorhoeveelhede word dan van belang. Die reukintensiteit van 'n mengsel van geurstowwe sal op een van vier maniere van die reukintensiteit van die komponente afhanklik wees:⁵⁾

(a) Onafhanklike effekte: Die komponente tree onafhanklik op; geen geur word waargeneem alvorens die drempelkonsentrasie van tenminste een komponent bereik is nie.

(b) Verswakkende effek: Die komponente werk mekaar teen; 'n mengsel van twee verbindings, elk by sy drempelkonsentrasie, sal geen reuk hê nie.

(c) Versterkende effek: 'n Mengsel van twee komponente elk by 'n halwe drempelkonsentrasie, sal waargeneem word.

(d) Sinergistiese effek: Die komponente versterk mekaar uitermatig - tot so 'n mate dat verbindings wat individueel ver benede die drempelkonsentrasies in 'n mengsel voorkom nog tot die reuk bydra.

REUK EN MOLEKULÊRE STRUKTUUR

In die geheel is die onderwerp oor die verwantskap tussen reuk en molekulêre struktuur baie ingewikkeld. Tussen die strukture van die onderskeie geurstowwe is wyd uiteenlopende verskille. Vir feitlik elke bepaalde struktuur kan 'n verband tussen reuk en struktuur gevind word. Gevolglik bestaan daar sonder enige twyfel net soveel verwantskappe van struktuur tot geur, as wat daar strukture van reukverbindings is.

Die probleem van molekulêre struktuur en reuk is formeel dieselfde as dié van molekulêre struktuur en kleur. Die oorsprong van die sensoriese waarneming is in die samestelling van die molekule geleë. In die geval van kleur ondergaan molekule interaksie met die ligstrale wat weer die gesigssentras opwek. Om die reuk-sensasie op te wek moet die molekules self in noue kontak met die reukreseptors kom. Op 'n kleurgrondslag alleen word die molekulêre struktuur baie moeiliker geïdentifiseer as wat die geval is met die reuk van verbindinge. Daarom word dit veronderstel dat by die verwantskap tussen sensoriese waarneming en struktuur 'n nouer verwantskap in die geval van reuk as in die geval van kleur bestaan.⁶⁾

Baie uitsonderings moet gemaak word wanneer die feite oor reuk en struktuur geklassifiseer word. Die volgende veralgemenings som die data van reuk teenoor struktuur op en gee 'n aanduiding van die probleme in verband met die formulering van 'n omvattende teorie:²⁾

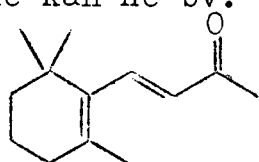
Elemente: Geeneen van die 30 elemente wat vry in die natuur voorkom het onder normale kondisies 'n reuk nie, behalwe arseen by verhitting. Slegs sewe elemente het 'n reuk en almal bestaan in 'n di- of poliatomiese toestand en is lede van die periodieke groepe 5, 6 en 7: P_4 , As_4 , O_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , en I_2 . Hierdie elemente gee slegs tot twee reuktippe aanleiding nl. 'n halogeenagtige reuk (groep 7) en 'n knoffelreuk (groep 5). Dit word gemeld dat soos nie dieselfde reuk vir verskillende individue het nie. Dit is ook moontlik dat N_2 en O_2 geen aanleiding tot reuksensasies gee nie weens die gedurige teenwoordigheid by die reukreseptors wat tot permanente reukafmatting lei.⁵⁾

Anorganiese verbindings: Soute is reukloos.

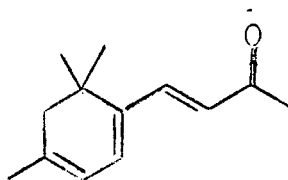
Kovalente verbindings van nie-metalliese elemente het baie dikwels reuke, maar dit is byna altyd onwelriekend.

Beide water en koolstofdiksied is, ook weens moontlike reukafmatting, reukloos.

Organiese verbindings: Die meeste organiese verbindings het reuke en daar bestaan 'n vae korrelasie van reuk met die tipe verbinding. Reeds so vroeg as in 1919 is die reuke van verskillende klasse organiese verbindings en die reukveranderings met struktuurveranderings opgesom.⁷⁾ In 'n homoloë reeks neem die intensiteit van die reuk met toename van die aantal C-atome toe, gaan deur 'n maksimum en hoër lede van alle reekse is reukloos. Verbindings met dieselfde struktuur het gewoonlik dieselfde reuk, maar dit moet ook beklemtoon word dat dit ook heeltemal verskillende reuke kan hê bv.

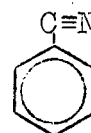
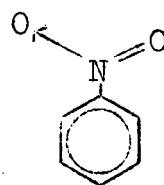
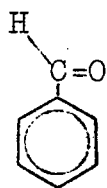
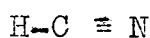


viooltjie reuk
β-jonoon



reuk van droë blare

Netso kan verbindings met strukture wat geheel en al verskil, dieselfde reuk hê, bv.

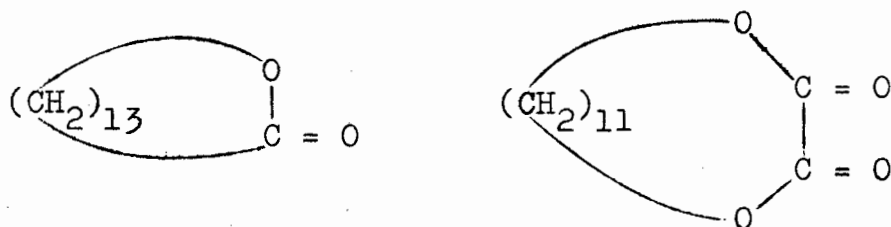


Baie reaktiewe verbindings het gewoonlik sterk reuke. Onversadiging verstrek die reuk en indien die onversadiging naby 'n polêre groep is, het dit dikwels 'n irriterende reuk

en/of gee dit aanleiding tot chemiese irritasie. Alhoewel die korrelasie van reuk met funksionele groepe gering is, word sekere funksionele groepe tog as osmofore benaam en onderverdeel in die wat welriekend is nl. die euosmofore ("euosmophores") (OH, OR, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-H}$, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-R}$, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-OR}$, CN, NO₂)

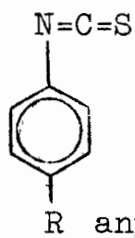
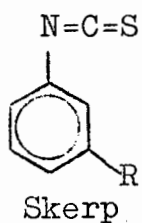
en die wat onwelriekend is nl. kakosmofore ("cacosmophores") (SH, SR, $\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}\text{-H}$, $\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}\text{-R}$, $\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}\text{-SR}$, NC, Se-R, Te-R ens.)

By alisikliese verbindings is die ringgrootte meer as die substituentte verantwoordelik vir die reuk. Bv.



muskusgeur

Die reuk van aromatiese verbindings is meer van die posisie van die substituentte as die aard daarvan afhanklik. Bv.



R = CH₃, Cl, Br, OCH₃

Die parfume is almal organiese verbindings en die meeste is slegs uit die elemente koolstof, waterstof en suurstof saamgestel.

Isomere: Struktuurisomere het gewoonlik dieselfde reuk. Posisionele isomere van benseen toon 'n groot verskil in reuk terwyl geometriese isomere altyd in die kwaliteit en intensiteit van die reuk verskil, alhoewel die verskille

nie groot is nie.⁶⁾ Die verwantskap tussen reuk en optiese isomere word verwar deur teenstrydige data in die literatuur.⁸⁾ In die algemeen is die reuke van optiese isomere dieselfde of slegs effens verskillend. Die bestaan van enansiomere waarvan die een 'n reuk en die ander geen reuk het nie, is onlangs in die literatuur vermeld.⁹⁾

Molekulêre gewig: Met die uitsondering van jodoform het alle reukverbindings molekulêre gewigte wat binne die gebied 17 - 300 val. Die reukloosheid van die hoë molekulêrgewig-verbindings kan nie alleen aan die lae vlugtigheid toegeskryf word nie. Stoll⁶⁾ wys daarop dat siklopenta-dekaan reukloos is terwyl siklopentadekanoon 'n laer vlugtigheid het, dog wel 'n sterk reuk het. In al die bekende gevalle van reukverlies het al die verbindings wat nie waargeneem kan word nie, met die uitsondering van blou-suurgas, molekulêre gewigte van oor die 200.

PROBLEME BY DIE REUKSTUDIE

Verskeie probleme eie aan die reukstudies is verantwoordelik vir die teenstrydige data en die onsuksesvolle verklaring van fundamentele vrae in verband met die reukproses.

Daar bestaan nog geen instrument vir die kwantitatiewe en objektiewe bepaling van reukintensiteite nie. Die mens se neus is gevoelig vir reuke van verbindings waarvan die konsentrasies van 10^{-3} tot 10^4 d.p.m. wissel, maar in hierdie gebied kan dit slegs tussen 'n paar konsentrasieverskille differensieer. Tot dusver vind gasvloei-stof-chromatografie nog die grootste aanwending om die sterkte van reuke te bepaal, maar dit kan nie 'n reukverbinding

van 'n nie-reukverbinding onderskei nie en is ook baie ongevoeliger as die menslike neus. Bayer¹⁰⁾ wys daarop dat met die neus so min as 10^{-10} μg jonoon of swawelverbindinge waargeneem kan word wat verskeie ordes gevoeliger is as die gaschromatograaf.

Die neus is onbetroubaar vir die objektiewe bepaling van die kwaliteit van 'n reuk weens die baie reukreseptorverskille by verskillende individue of selfs die variasie daarvan by dieselfde persoon van tyd tot tyd. 'n Bepaalde reuk kan 'n suiwer fundamentele reuk of die resultante van fundamentele reuke wees. Bewyse hiervoor kan gevind word in die waarneming dat individue wat nie makrosikliese muskusverbindinge kan waarneem nie, tog die sintetiese nitromuskusverbindinge kan ruik. As dit die geval is, sal die objektiewe evaluering van reuk van min betekenis wees waar gepoog word om 'n verwantskap tussen reuk en struktuur te vind.

Daar bestaan nog geen instrument wat die kwaliteit van 'n verbinding objektief kan meet nie. Tog bestaan instrumente wat tussen 'n reuk - en nie-reukverbinding kan onderskei.¹¹⁾ Die werking van die beste toestel berus op die feit dat stuifwater gevorm deur 'n fyn sproeier positief gelaai is wanneer selfs klein hoeveelhede van 'n reukverbinding in die water opgelos is en neutraal is of effens negatief gelaai is, indien reuklose verbindinge in die water opgelos is. Met gasvloeistof-chromatografie word al die vlugtige komponente van 'n stof, ongeag hul relatiewe belangrikheid tot die reuk, geskei en aangetoon. Daar is geen korrelasie tussen die chromatografiese piek en kwaliteit nie. Die uitwyking wat die gaschromatografie-detektor lewer is nooit identies aan die neusprikkel nie. Wat

meer belangrik is in die reuknavorsing, is dat die reaksie van die neus op reukprikkelings verskeie grootte-orde kan varieer. Volgens Bayer¹⁰⁾ is die minimum konsentrasie wat die neus kan waarneem 10^{-10} μg vir jonoon, 10^{-6} μg vir metielasetaat en die relatiewe hoë konsentrasie van 10^{-4} μg vir mentol. Die moderne wetenskap beskik dus nog nie oor 'n objektiewe detektor met 'n molare faktor soos die neus nie. In Fig. 1 word die uitwykings van die vlamionisasie detektor teenoor die reukprikkeling vergelyk. 'n Mens kom tot die gevolgtrekking dat 'n spoor van 0.01% jonoon in metielasetaat van ewe groot belang is vir die reuk as die hoofkomponent.

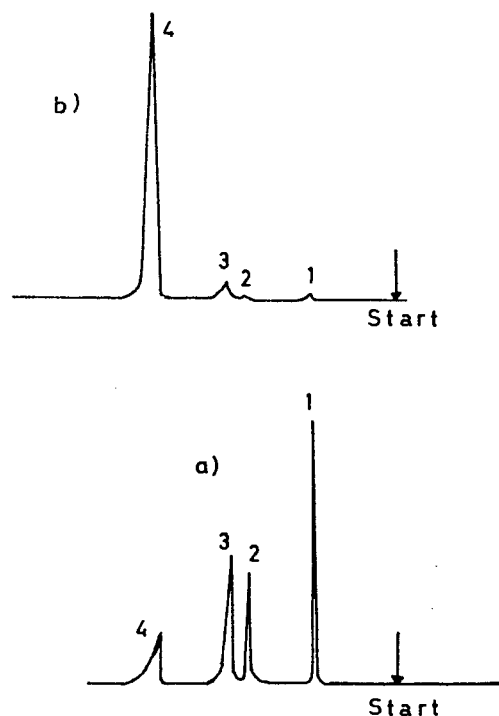


Fig. 1. Vergelyking van (a) die vlamionisasie detektor uitwyking en (b) die reukprikkeling vir (1) etiel alkohol, (2) metielasetaat, (3) sitraal, (4) β -jonoon. Die relatiewe reaksie van die neus op die reukprikkeling is bereken vanaf die minimum waarneembare konsentrasie (drempelkonsentrasie). Kolom 50 m kapillêr, SE-30 $T=160^{\circ}\text{C}$. (Volgens Bayer¹⁰⁾).

Dit is nodig dat reuke van verbindings volgens 'n sistematiese metode beskryf word. In 1946 het Saul¹²⁾ reeds die gebruik om reuke volgens die onsistematiese metode van vergelyking met bekende verbindings te beskryf, gekritiseer. Die sistematiese metode van beskrywing volgens die Crocker-Henderson klassifikasie²⁾ word ongelukkig nie algemeen gebruik nie.

Aangesien die neus onsuierhede in chromatografies rein verbindings kan waarneem, is chromatografiese reinheid 'n minimum reinheidsvereiste vir verbindings wat aan reuk-studies onderwerp word. Dit kom daarop neer dat alle data oor reuk van verbindings, wat nie as chromatografies rein gespesifiseer is nie, onbetroubaar is. Dit beteken dat alle data voor ongeveer 1955 en moontlik baie daarna, onbetroubaar is. As illustrasie kan 'n verbinding van 99.99% reinheid met 'n drempelkonsentrasie van 1 d.p.m. in lug beskou word. As die 0.01% onsuierheid 'n drempelkonsentrasie van 10^{-6} d.p.m. het, sal by konsentrasies laer as 1 d.p.m. slegs die reuk van die onsuierheid waargeneem word.

By sekere verbindings word die reuksensasie deur die gewone chemiese irritasie verwar, wat moeilik onderskeibaar is in ons subjektiewe evaluasies. 'n Faktor wat ook bygedra het tot die stadige ontwikkeling van 'n teorie oor die reuksin is die versuim van organiese chemici om tesame met die ander eienskappe ook verslag te lewer oor die reukeienskappe van verbindings.

TEORIE OOR DIE REUKSIN

'n Volledige teorie moet beide die meganisme waardeur die reukselle gestimuleer word en die meganisme waardeur

verskillende reuksensasies deur verskillende verbindings voortgebring word, verklaar. In werklikheid handel die meeste teorieë slegs oor die tweede meganisme. Of die molekules in kontak moet kom met die reukreseptors en of die molekules deur uitstraling van golwe die reseptors stimuleer was nog altyd 'n strydvraag. Hiervolgens kan die menigte teorieë in twee groepe nl. golfteorieë en kontakteorieë verdeel word.

Die golfteorieë is daarop gebaseer dat die reukproses op 'n afstand van die reukverbinding kan plaasvind deurdat die molekuul golwe uitstraal wat dan na die reukreseptors beweeg. Hierdie teorieë is teenstrydig met twee gevestigde opvattinge van reuk nl. dat 'n reukverbinding vlugtig moet wees en dat reuk net soos lug versprei. Sedert dit vasgestel is dat die molekules met die reukreseptors in kontak moet kom, kan die golfteorie verwerp word.

Al die ander teorieë gaan van die veronderstelling uit dat die molekules kontak met die reukreseptors moet hê. Afhangende daarvan of die molekules die reukreseptors op 'n chemiese of op 'n fisiese manier stimuleer, word hier 'n indeling in twee subgroepe gemaak. Die teorieë wat chemiese interaksies behels is hoofsaaklik gekorreleer met funksionele groepe. Soos reeds aangetoon is daar geen eenvoudige verwantskap tussen reuk en struktuur nie. Verbindings met byna dieselfde struktuur kan verskillende reuke hê en verbindings met dieselfde reuk kan heeltemal verskillende strukture hê. Veral drie oorwegings het tot hierdie slotsom en die verwerping van die chemiese teorie, gelei nl.:

- (1) Die reuk van makrosikliese verbindings is meer van die ringgrootte as van die funksionele groepe

wat aanwesig is, afhanklik.

(2) Die reuk van benseenderivate is meer van die posisie as die aard van die funksionele groepe afhanklik.

(3) Dit is gevind dat stereoisomere verskillende reuke het.

Die fisiese teorieë van stimulasie behels hoofsaaklik intramolekulêre vibrasies van die reukmolekules wat die reukreseptors affekteer. Vanaf 1950 word dit deur die vernaamste teorieë erken dat die reuk van 'n molekule nie direk aan die funksionele groepe verwant is nie, maar dit moet ook 'n verwantskap met die molekule as geheel hê. Die twee vernaamste en mees aanvaarbare teorieë nl. die van Dyson-Wright en Moncrieff-Amoore is albei daarop gebaseer dat reuk 'n effek van die molekule as geheel is. Hierdie twee teorieë is kortliks as volg:

(a) Die Dyson-Wright vibrasie-teorie:

Die Dyson-Wright teorie hou die moontlikheid in dat die verwantskap tussen reuk en bepaalde vibrasiewyses van die molekule ten opsigte van die meeste feite by die reukchemie, konsekwent sal wees. Aangesien die vibrasiebewegings eerder van die meganiese as van die chemiese eienskappe van die molekule afhanklik is, kan in hierdie teorie 'n verklaring gevind word vir die feit dat verbindings met heeltemal verskillende strukture dieselfde reuk het en dat verbindings met dieselfde strukture verskillende reuke het.

Dyson het aangevoer dat 'n verbinding om reukeinskappe te besit, lipied oplosbaar moet wees en dit moet intramolekulêre vibrasies besit wat tot die Raman-effek in die

3500-1400 cm^{-1} golfgetalgebied aanleiding gee. As analoog met die gesigs- en gehoorsin wat ook sensitiviteite vir sekere frekwensies behels, het hierdie teorie aanvanklik baie aandag geniet. Weens die eenvoudige rede dat daar baie min korrelasie tussen frekwensies in die 3500-1400 cm^{-1} gebied en reuk bestaan, is hierdie teorie egter spoedig verwerp.

In 'n komplekse molekule is daar langs die verskillende vibrasievryheidsgrade verskeie vibrasiewyses, elk met 'n eie karakteristieke vibrasiefrekwensie wat afhanklik is van die massas van die bewegende partikels en die kragte wat hulle aanmekaar hou. Om die vibrasies te aktiveer word vir elke vibrasiewyse 'n karakteristieke hoeveelheid energie vereis. Die lae-frekwensie vibrasies sal maklik opgewek word, terwyl dié met hoë frekwensies slegs deur heftige intermolekulêre botsings opgewek sal word. Die gemiddelde energie van 'n bepaalde vibrasiewyse is van die verwantskap tussen frekwensie en temperatuur afhanklik en word vir 'n ossillator deur die Planckvergelyking gegee nl.

$$\bar{U}_{\nu T} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

h = Planck se konstante

ν = frekwensie van die ossillator

k = Boltzman se konstante

T = Temperatuur ($^{\circ}\text{K}$)

Uitgaande van hierdie vergelyking het Wright¹³⁾ die gemiddelde energie van 'n ossillator, geaktiveer deur botsings in die sisteem by 300 $^{\circ}\text{K}$ wat naastenby die liggaamstemperatuur van die meeste lewende wesens is as 'n funksie

van frekwensie bereken. Aangesien die energie sterk in die lae golfgetalgebied, laer as 700 cm^{-1} , toeneem kon hy aantoon dat slegs die lae-energie vibrasies onder hierdie kondisies aktief is. Wat veral van belang is, is dat hierdie lae energie vibrasies, vibrasies is wat aan die molekule as geheel behoort en dit behels dus assulks 'n eienskap van die molekule.

Onder normale toestande is die sensuueeselwande die ligging van 'n elektriese dubbellaag. Die aanvanklike proses by die opwekking van 'n sensuueeprikkel is die gelokaliseerde ontlading van hierdie dubbellaag. Die ontlading word deur die sensuuee as 'n prikkel voortgedra waarvan die duur ongeveer een millisekonde is. Die prikkelgrootte is egter geen aanduiding van die reukintensiteit nie - die sensuuee dra of die prikkel oor of nie. Vanuit die oogpunt van reukwaarneming is die probleem om 'n meganisme voor te stel wat die selwande sensitief sal maak vir vibrasies van 'n besondere frekwensie, sodat depolarisasie veroorsaak sal word sodra 'n molekule wat met die regte frekwensie vibreer, in noue kontak met die sel kom.

Die reuksensuuees bevat 'n kleurpigment waarvan die samestelling onbekend is. Wright skryf die feit dat dit gekleur is aan swak gebonde elektrone toe, wat maklik deur metaboliëse of ander maniere na hoër energie toestande opgewek kan word. Die oorgang na laer energie toestande is verbode tensy 'n molekule wat met dieselfde frekwensie as die pigmentmolekule vibreer, daaraan gekoppel word. Die frekwensie van die gekombineerde sisteem is nie meer dieselfde as dié van twee afsonderlike molekules nie en die oorgang van die elektronies opgewekte molekule na die grondtoestand

word veroorsaak.

Die ontlading van 'n relatiewe klein aantal opgewekte pigmentmolekules in die wand van een van die uiters dun haartjies, waarin die reukselle eindig, sal moontlik voldoende wees om 'n gelokaliseerde ontlading van die membraanpotensiaal teweeg te bring, wat dan op die normale manier deur die reuksenuwees voortgedra sal word. Dus sal die noue kontak van 'n geskikte vibrerende molekule met reukselle voldoende wees om die ontlading te laat ontstaan. Met die voorbehoud dat die selwand wel 'n pigment moet bevat om die verskeidenheid van reuke te verklaar, beweer Wright dat daar 'n aantal tipes reukpigmente moet wees - vandaar die bruin kleur van die reukepiteel.

In dié teorie word die kwaliteit van 'n reuk deur die vibrasiefrekwensie van die molekules bepaal terwyl die reukintensiteit deur die vlugtigheid, die gemak waarmee die molekules geadsorbeer word en die water-lipied oplosbaarheid van die verbindings bepaal word.

Van die veralgemening dat geen gevalle bekend is waar een van 'n paar optiese isomere reuk het en die andere nie, lei Wright af dat die primêre proses eerder 'n fisiese as chemiese proses is. Die klein verskille in reuke wat by optiese isomere waargeneem is, het hy aan verskillende grade van reinheid toegeskryf. Die verandering van reuk kwaliteit met verdunning is moontlik daaraan te wyte dat die reuk uit verskeie reuke, met verskillende drempelkonsentrasies, saamgestel is sodat slegs sekere komponente by lae konsentrasie waargeneem word. Wright het egter drie uitsonderings in sy teorie erken nl. dat ammoniak, waterstofsulfied en blousuurgas geeneen 'n lae-frekwensie vibrasie toon nie.

Beide op eksperimentele en toeretiese gronde is

teorie die goeie kenmerke van die meeste vroeëre teorieë beliggaamd is en dat dit 'n verklaring bied vir die meeste kenmerke van reuk, insluitende die verskillende reuke van stereoisomere.

Amoore het hierdie teorie verder verfyn deur die vasstelling van die aantal tipes reseptorvorme wat bestaan en die vorm en grootte van elke tipe. Om die aantal reseptorvorme vas te stel het hy die getal fundamentele reuke bepaal aangesien elkeen met 'n bepaalde reseptorvorm ooreenstem. Dit het hy gedoen deur ongeveer 600 verbindings volgens reuk in verskillende groepe te plaas. Van die veertien groepe wat verkry is, het hy sewe as primêre reuke beskou aangesien dit die meeste in die chemici se beskrywings voorgekom het. Die molekule van 'n primêre reuk kan dan net in een bepaalde vorm pas terwyl die molekules van komplekse reuke in twee of meer reseptorvorms kan pas. Amoore beweer dat die primêre reuke meer dikwels as die komplekse reuke moet voorkom aangesien die waarskynlikheid van voorkoms omgekeerd verwant is aan die aantal reseptors waarin dit pas.

Die fatsoen en grootte van 'n bepaalde reseptor is van die vorms en groottes van die molekules wat 'n primêre reuk het en wat met die besondere reseptor ooreenstem, afgelei. Vanaf modelle is daar byvoorbeeld afgelei dat molekules met 'n kamferagtige reuk sferies en ongeveer 7 \AA in deursnit is. Die reseptor vir kamferagtige reuke moet dus halfronde bakkies van naastenby dieselfde dimensies wees. Die skerp en stink reuke word as uitsonderings beskou. Die twee reuke is onderskeidelik deur Amoore as elektrofilies en nukleofilies, op grond van belangrike funksionele groepe in die molekules, geklassifiseer.

Die twee hoofbesware nl. die identiese reuke van isotopiese molekules en die verskillende reuke van stereoisomere, wat teen die teorie van Wright ingebring word, word suksesvol deur die teorie van Amoore verklaar. 'n Verklaring vir die verandering van reukkwaliiteit met verdunning word daarin gebied dat die molekules 'n voorkeursadsorpsie in verskillende reseptorposisies kan hê. Die molekules kan moontlik in verskeie holtes pas, maar het 'n groter affiniteit vir sekere tipes. By hoë konsentrasies sal al die reseptors gevul wees terwyl by lae konsentrasies slegs dié waaraan voorkeur gegee word, gevul sal wees.

Hierdie teorie handel slegs oor die meganisme van reukdiskriminasie en geen meganisme waarmee die reukselle deur die molekules gestimuleer word, word verskaf nie. Die teorie is egter op verskillende wyses getoets. Die reuk van verbindings is korrek voorspel nog voordat dit gesintetiseer is. Natuurlike reuke is verkry deur die kombinasie van primêre reuke. Dit is gevind dat verbindings waarvan die molekules dieselfde vorm het baie dieselfde reuk het. Amoore maak daarop aanspraak dat die teorie sonder uitsonderings is, maar het later dié van blousuurgas erken. Hy verstrek egter aanneemlike redes waarom die verbinding 'n uitsondering is.¹⁴⁾

Roderick²⁾ kritiseer die teorie op grond van die statistiese argument gebruik by die identifikasie van die primêre reuk nl. dat die primêre reuke meer dikwels as die komplekse reuke moet voorkom en op grond van die gebruik van reukbeskrywings verkry op 'n onsistematiese manier van verbindings van twyfelagtige reinheid asook die die feit dat die molekules lossies in die reseptorposisies

pas. Die teenstrydigheid dat die reuk van twee van die
sewe primêre reuke nie met die vorm en grootte van die mole-
kuul verwant is nie, is 'n verdere punt van kritiek.

HOOFSTUK II

ELEKTRONIESE ANALOOG VIR DIE REUKPROSESTeoretiese oorwegings:

Wilkins en Hartman¹⁵⁾ gaan van die veronderstelling uit dat adsorpsie 'n vereiste by die reukproses is. Deur die definisie van adsorpsie word geen duidelike onderskeid tussen 'n sterk en swak van der Waals-krag of tussen 'n sterk waterstofband en swak valensband gemaak nie. Wat duidelik is, is dat die molekule betrokke by adsorpsie 'n interne-energie verandering ondergaan. Adsorpsie kan dus selfs as 'n baie swak redoksproses beskou word in soverre dat die molekuul orbitale uit hulle gemiddelde dinamiese ewewigte verskuif word alhoewel geen verandering in oksidasie getal noodwendig by hierdie geringe energieverandering plaasvind nie.¹⁵⁾

Die interne energie van 'n molekuul is verwant aan die gedeelde elektrone tussen die atome en dus ook die bindingshoeke waarvoor slegs sekere vryheidsgrade toegelaat is. Sodra die geurstof molekules in kontak met die reukreseptors kom, vind elektronverskuiwing plaas met 'n gevolglike verandering van die bindingshoeke en daarom ook 'n verandering in die potensiële- of vibrasie-energie. Omdat daar slegs sekere toegelate vryheidsgrade is, is die energieverandering varieerbaar en spesifiek vir 'n gegewe molekuul onder bepaalde kondisies. Alhoewel daar geen eenstemmigheid is oor die meganisme waardeur die reuksenuwee gestimuleer word nie, kan aangeneem word dat 'n gedeelte of al die energie benodig vir die stimulering, vanaf die geurstofmolekules

verkry word.

Sonder dat hy dit kon bewys het Hartman¹⁶⁾ beweer dat die haartjies op die reukselle soos gepolariseerde mikro-elektrodes optree. Die haartjies verkeer onder 'n bio-elektriese spanning, maar geen stroom vloei langs die senuweemembraan in die afwesigheid van geurstofmolekules nie. Die raakvlak van die slymvlies aan die haartjies is die gebied van reukgevoeligheid en die gebied waar 'n polarisasie verskynsel plaasvind. Dié polarisasie verskynsel kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van 'n elektriese dubbellaag, laasgenoemde met eienskappe afhanklik van bio-chemiese verskille by die reseptorposisies en bio-elektriese spanningsverskille oor die reseptormembraan.

Hartman¹⁶⁾ het 'n mikro-elektrode ontwikkel wat analoog aan hierdie gepostuleerde meganisme funksioneer. Differensiële reukspesifisiteit is verkry deur variasie van die aard, grootte en vorm van die mikro-elektrode, die variasie van die aangelegde spanning en die aard en konsentrasies van die elektroliet. Die polarisasie wat met hierdie sisteem verkry word, is die gevolg van 'n elektriese dubbellaag en 'n geakkumuleerde gaslagie by die lug-elektrode-elektroliet raakvlak. By laasgenoemde punt word die hoogste gevoeligheid vir geurstofmolekules verkry omdat die molekules direk met die dubbellaag kontak kan maak sonder dat dit in die elektroliet moet oplos en na die elektrode-oppervlakte moet migreer.

Die mikro-elektrode kan in gedrag as 'n lekkende kondensator beskou word. Deur die adsorpsie van geurstofmolekules vind 'n verbrokkeling of versterking van die dubbellaag plaas wat aanleiding gee tot 'n potensiaalverandering met 'n gevolglike stroomverandering oor die

dubbellaag. Wanneer suurstof of waterstof deur elektrolyse vrygestel word, kan 'n soortgelyke verbrokkeling van die dubbellaag verkry word.

INSTRUMENTERING

Die apparaat deur Wilkens en Hartman¹⁵⁾ gebruik, word in Fig. 2 geïllustreer.

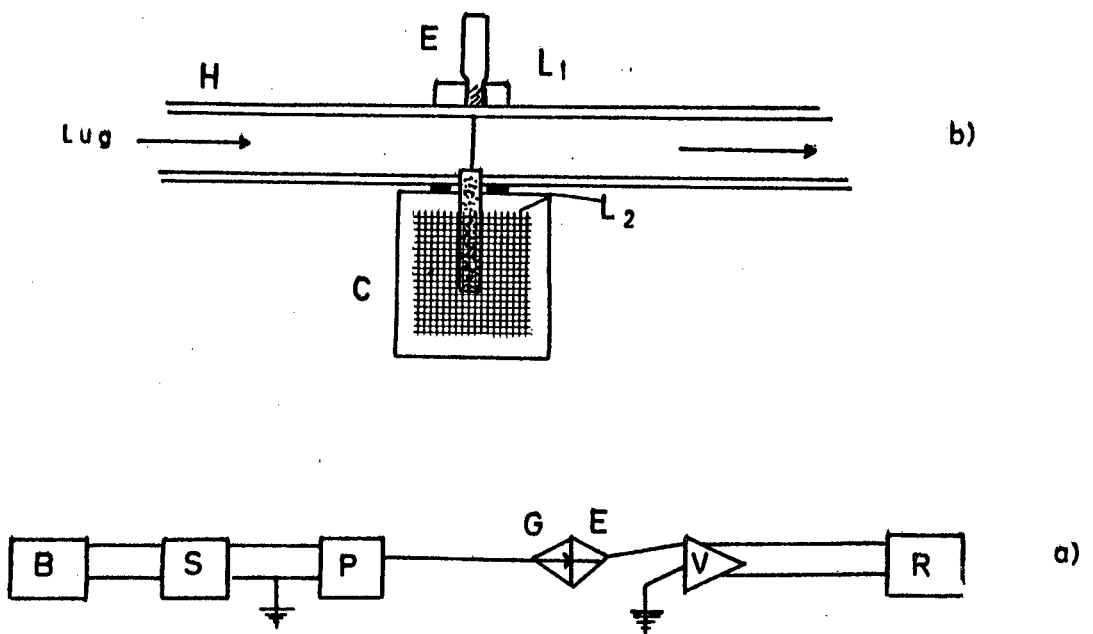


Fig. 2: Instrumentasie van Elektroniese analoog vir die reukproses.

(a) ELEKTRONIESE SISTEEM

B: Battery 1.5 V

S: Polariteitsskakelaar

P: Spanningsdeler

GE: Gevoelige elektrode-sisteem

V: Versterker

R: Registreerder

Fig. 2: (b) GEVOELIGE ELEKTRODESISTEEM

H: Buis van 8 mm. binnedeursnit

E: Bronsstaaf met skroefdraad voorsien
waaraan die mikro-elektrode geheg is.

C: Elektroliet houer met Pt.-draadnetwerk
as makro-elektrode en poreuse glasstaaf
in kontak met die mikro-elektrode
(.013 mm. deursnit).

L_1 en L_2 : Elektriese kontakte.

Die ontwerp is sodanig dat die kontakoppervlakte tussen die elektroliet en makro-elektrode baie groter is as dié tussen die mikro-elektrode en elektroliet. Hierdeur word verseker dat die polarisasie hoofsaaklik by die mikro-elektrode plaasvind.

Die werking van die apparaat berus daarop dat, met die aanlê van spanning oor die elektrodes, 'n stroom deur die elektroliet in die stroombaan vloei. Hierdie stroom neem nagenoeg eksponensieel af as gevolg van polarisasie wat by die mikro-elektrode plaasvind. Hierdie polarisasiever-skynsel ontstaan deur die adsorpsie van vrygestelde elektrolitiese produkte en/of lugmolekules. Dit duur voort totdat die stroomsterkte feitlik 'n konstante minimumwaarde aanneem. Eers vanaf hierdie stadium is die apparaat gereed vir geurstof waarneming.

'n Konstante lugstroom, wat gedurig oor die mikro-elektrode beweeg, voer die vlugtige verbindings na die mikro-elektrode. Hierdie lugstroom is met waterdamp versadig om veranderings in die elektrolietkonsentrasie by die mikro-elektrode te verhoed.

Sodra die geurstofmolekules in kontak met die mikro-elektrodes kom, vind 'n verbrokkeling of versterking van die elektriese dubbellaag plaas d.w.s. 'n verandering van die polarisasie wat tot 'n stroomverandering lei. Hierdie stroomverandering word versterk en deur die registreerder vasgelê.

HOOFSTUK III

EKSPERIMENTEEL

DIE OBJEKTIEWE EVALUERING VAN GEURSTOF-KOMPONENTE

Doel:

Dit is beoog om met behulp van die polariserende mikro-elektrodes van Wilkens en Hartman¹⁵⁾ 'n objektiewe indeks vir die evaluering van geurstofkomponente op te stel. Met gaschromatografiese analyses word die vlugtige komponente in voedselsoorte en drank geïdentifiseer en kwantitatief bepaal. Sodanige analyses sal van aansienlik groter nut wees en in die praktyk toepassing kan vind, indien die organoleptiese eienskappe van elkeen van die identifiseerbare en bepaalbare komponente bekend is.

Indien hierdie polariserende mikro-elektrodes aan die verwagtings sal voldoen, is dit in die vooruitsig gestel om dit direk aan die uitlaat van die gaschromatograaf te koppel en sodoende vir elkeen van die geskeide materiale organoleptiese eienskappe vas te stel.

Toerusting:

Die opstelling volgens Wilkens en Hartman is met enkele veranderings gebruik.

(a) Elektroniese Sisteem:

Weens die totale gebrek aan 'n geskikte stroomversterker is twee moontlikhede om die groots moontlike gevoeligheid te verkry, ondersoek.

1. Deur die gevoelige elektrode-sisteem as een arm van die Wheatstonebrug soos geïllustreer in Fig. 3, te gebruik.

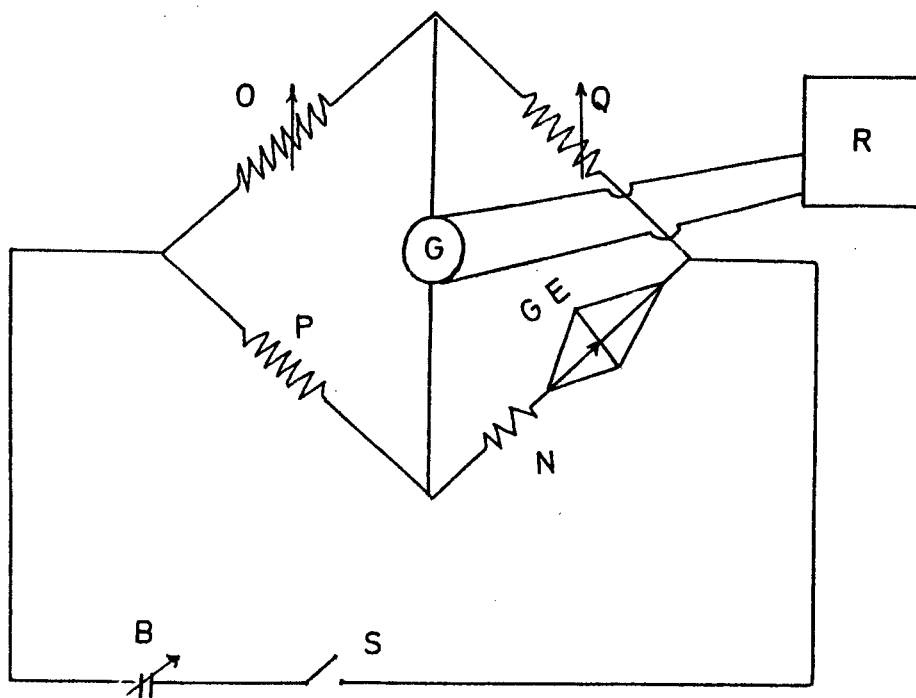


Fig. 3: B = Veranderbare spanningsbron (Battery en spanningsdeler)

O, Q = Veranderbare weerstande van die Wheatstonebrug

P = Vaste weerstand van die Wheatstonebrug

GE = Gevoelige mikro-elektrode-sisteem

N = Interne weerstand van die elektrode-sisteem

G = Galvanometer

R = Registreerder

Aangesien die spanningsverskil oor die elektrode-sisteem weens polarisasie effekte gedurig toegeneem het, was dit feitlik 'n onbegonne taak om die brug in balans te hou. Weens weerstandsbeperkings was dit ook onmoontlik om na willekeur 'n bepaalde potensiaal oor die elektrode-sisteem aan te lê. Dit is ook gevind dat die balans heeltemal versteur bly nadat die mikro-elektrode aan geurstofmolekules blootgestel was, d.w.s. die graad van

polarisasie het nie tot die oorspronklike vlak teruggekeer nie. Hierdeur kon geen konstante basislyn gevind word nie en om hierdie redes is die opstelling as onprakties bevind.

2. Meting van potensiaalveranderings oor 'n weerstand in die stroombaan (Fig. 4).

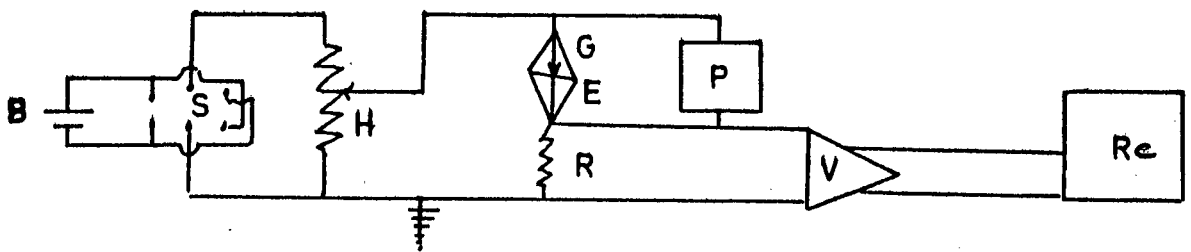


Fig. 4: B = Battery (2 volt)

S = Polariteitsskakelaar

H = Spanningsdeler (Heliopot)

GE = Gevoelige elektrodesisteen

R. = Weerstand (50 K Ω)

V = Versterker (pH meter: 5.6 - 8.4 pH-skaal)

Re = Registreerder

P = Potensiometer

Volgens hierdie opstelling word die totale aangelegde spanning tussen die elektrodesisteen en die weerstand verdeel. Met behulp van die potensiometer kon enige gerieflike spanning oor die elektrodesisteen aangelê word. Die grootte van die weerstand R is so gekies dat die spanningsval daaroor na volle polarisasie binne die skaalgrense van die pH-meter val.

Die aangelegde spanning bly in totaal konstant. Spanningsveranderings oor die elektrodesisteen as gevolg van

polarisasie-effekte word ook aan die weerstand oorgedra. Dit moet daarop gelet word dat polarisasie-effekte wat tot 'n toename in spanning oor die elektrode-sisteem aanleiding gee, 'n verhoging van die spanning oor die weerstand tot gevolg het, en omgekeerd.

(b) Gevoelige Elektrodesisteem:

'n Sisteem, soos in Fig. 5 geïllustreer, analoog aan dié van Hartman, is gebruik.

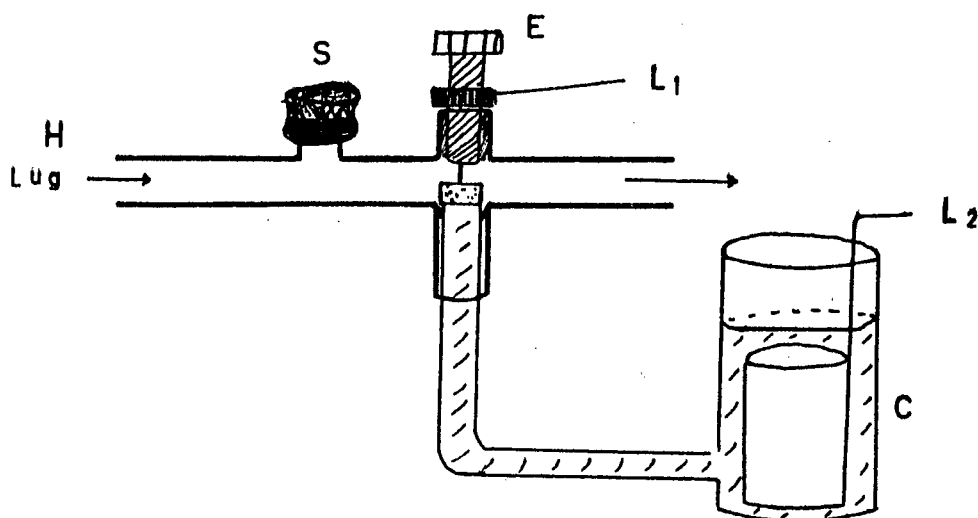


Fig. 5: H = Glasbuis van 8 mm. binnedeursnit

S = Rubber inspuitedopie

E; \overline{H} = Mikro-elektrode (0.3 mm) aan 'n bronsskroef met mikrometerdraad geheg.

C = Elektroliethouer met silindervormige Pt-makro-elektrode

L_1 en L_2 = Elektriese leidrade.

'n Dun elektrolietfilm aan die mikro-elektrode is noodsaaklik vir 'n optimum polarisasie. Die beste resultaat word verkry as die kontak tussen die elektroliet en die elektrode deur 'n poreuse glasfilterskyfie bewerkstellig

word en die elektroliet in die skyfie deur kapillêre kragte bokant die elektrolietvlak in die houer gehou word. Die filmdikte van die elektroliet en die hoogte van die meniskus aan die mikro-elektrode word ook deur die porositeit van die filterskyfie beïnvloed. Deur ondersoek is dit vasgestel dat 'n filterskyfie met poriegroottes van 40 - 50 μ nagenoeg die hoogste gevoeligheid lewer (Tabel 1).

In hierdie opstelling is slegs 'n Pt-elektrode van 0.3 mm. deursnit gebruik. Volgens Wilkens en Hartman¹⁵⁾ kom die elektrodessisteem in gedrag ooreen met 'n lekkende kondensator. Die verwagting was dus dat 'n groot elektroliet-mikro-elektrode kontakoppervlakte 'n groter gevoeligheid sal gee. Daarom is die gevoeligheid van 'n naald- en spiraalvormige elektrode ondersoek. Ook is dit gevind dat, afhangende van die aard van die elektroliet en van sy konsentrasie, elektrolise van die water by ongeveer 1.5 V intree en 'n basislyn met vinnige opeenvolgende flunktuasies is verkry. 'n Onsuksesvolle poging is aangewend om met 'n Pt-swart-elektrode hierdie probleem te oorkom. Die bevinding was dat 'n naaldvormige Pt-blink-elektrode die effektiefste was (Tabel 1).

Die sensitiwiteit van geurstofwaarneming en die duur van die veranderde polarisasie deur die geurstof teweegbring, word grootliks deur die vloeispoed van die waterversadigde lugstroom beïnvloed. Hoewel die klem op sensitiwiteit gelê is, is in die ondersoek na die geskikste vloeispoed ook aandag aan die duur van die polarisasieverandering gegee. Hier behoort die verhouding $\frac{\text{uitwyking}}{\text{tyd}}$ ook 'n gerieflike toepassing te vind. Uit die resultate (Tabel 2) blyk dit dat 100 ml. lug per minuut die geskikste vloeispoed is.

TABEL 1

Vasstelling van geskikte Mikro-Elektrode en Porositeit van Filterskyfie
 (Lug vloei spoed: 150 ml/min.; Elektroliet 0.5 M HCl)
 Grootte van Uitwyking in Arbitrêre Eenhede*

Porositeit	100 - 120 μ						40 - 50 μ						20 - 30 μ					
Pt-Elektrode Naaldvormig	Swart			Blink			Swart			Blink			Swart			Blink		
Spanning(Volt)	1.24	1.54	-1.37	1.24	1.43	-1.37	1.24	1.43	-1.37	1.24	1.43	-1.37	1.24	1.43	-1.37	1.24	1.43	-1.37
Propanaal	0	.01	0	0	.04	0	-.22	.04	0	.03	.08	0	.11	.02	.04	-.03	.03	0
Etanaal	.32	g	-.05	-.84	.33	.05	-.9	-.77	.10	-.11	-.4	-.02	g	-g	.14	-.04	-.56	-.04
				.52			.89	.82		.68	3.12		g	g		.57	2.82	
Metielasetaat	0	.08	0	.07	.46	.03	0	.09	.03	.11	.89	.03	0	-.05	.08	0	.15	0
Etielasetaat	-.12	.01	0	0	.06	-.03	0	.07	.02	0	.08	.09	0	.05	.11	0	.09	0
Etielbutiraat	.07	.22	.07	.06	.38	0	.12		.03	.07	.52	.03	.13	.29	.16	.07	.43	0
Etielkaproaat	.16	-.27	.13	-.10	1.03	.06	-.37	-.59	.11	.08	1.25	.08	-.06	-.49	.43	.11	1.19	0
	-.28	.39		.5			.13	.34					.34	.4				
Etielkaprilaat	n	-g	.24	-.06	1.29	.14	-.99	-1.1	.27	-.03	1.82	.10	-.67	-.76	.6	.04	1.51	0
		+g		.04			.15	.27					.20	.27				
Etielkaprinaat	n	-.26	-.06	0	.26	0	-.26	-.33	.05	.04	.34	0	.19	-.38	.03	0	.42	0
Diasetiel	0	-.04	.08	.14	-.12	-.31	-.04	.24	.17	-.07	-.08	-.11	.10	-.17	.64	.03	-.05	-2.54
				1.01			.03				1.74			.11			7.12	
β -Jonoon	n	-.24	.41	-.14	.13	7.64	-.81	-.25	1.1	-.08	.22	8.68	-.64	-.21	1.1	-.06	.29	3.0
								.08						.06				
Linalool	n	-.24	.61	-.43	1.18	1.05	-.85	-.05	.65	-.31	1.79	1.11	-.31	-.10	.8	-.04	1.13	.36
		.05	-.04	.3				.23		.33			.13	.25		.25		
n-Heksanol	n	-.04	1.05	-.23	.95	.09	-.06	.05	.08	-.14	1.13	.06	-.03	-.03	.36	.06	1.02	-.47
		.17						.30					.12	.38				
1-Pentanol	.24	-.01	.22	-.10	.75	.34	.13	-.03	.21	-.08	.91	.34	.16	.08	.57	-.08	.89	-.05
	-.19	.03						.06										
1-Butanol	.13	.07	.11	0	.26	.09	.09	-.06	.10	0	.36	.03	.09	.07	.29	0	.56	0
1-Propanol	.10	.12	.1	0	.2	.05	-.11	-.35	.10	-.04	-.19	.03	-.09	.10	.26	-.05	.14	0
Etanol	.09	-.28	.08	0	.36	.02	-.43	-.6	.06	0	.49	.02	-.21	-.63	.27	0	.65	0
		.42						.36					.17	.30				
Etielsulfied	-G	-G	4.4	-G	-G	G	-G	-G	.74	-G	-G	-	-G	-G	G	-G	-G	-

0 = Onbeduidend

G = Baie groot (groter as pH-meter-skaal)

* Sien bl. 35

n = Nie Betroubaar

g = Groter as Registreerde-skaal

Waar beide 'n positiewe en 'n negatiewe uitwyking by 'n enkele piek voorkom is dit as 'n dubbelwaarde in die volgorde wat dit voorkom aangegee.

[illegible]

TABEL 2

Bepaling van die Optimum Vloeispoed van die Lugstroom

Vloeispoed ml/min.	50			100			150			200		
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king Tyd (min ⁻¹)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king Tyd (min ⁻¹)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king Tyd (min ⁻¹)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king Tyd (min ⁻¹)
Propanaal	.03	.47	.06	.03	.63	.05	.05	.31	.16	.05	.31	.16
Etanaal	1.42	1.81	.78	1.47	1.42	1.04	1.47	.94	1.56	1.34	.71	1.89
Metielasetaat	.03	.24	.13	.02	.39	.05	.03			.02		
Etielasetaat	.02	.16	.13	.03	.31	.10	.02			.01		
Etielbutiraat	.24	.63	.38	.24	.87	.23	.15	.63	.23	.13	.39	.33
Etielkaproaat	.44	2.60	.17	.47	1.89	.25	.44	1.89	.23	.36	1.32	.27
Etielkaprilaat	.49	3.54	.14	.54	2.83	.19	.44	2.28	.19	.41	1.89	.22
Etielkaprineat	.12	.94	.13	.20	1.42	.14	.18	.87	.20	.13	.63	.21
Diasetiel	.32	1.18	.27	.28	1.33	.21	.24	.94	.26	.15	.71	.21
<i>s</i> -Jonoon	.10	.79	.13	.14	.47	.30	.12	.63	.19	.15	.33	.45
Linalool	1.00	1.81	.55	.95	1.25	.75	.90	1.01	.89	.76	.94	.81
n-Heksanol	.40	1.42	.28	.39	1.26	.31	.33	1.10	.30	.29	.79	.37
i-Pentanol	.19	.71	.27	.29	.94	.31	.21	.63	.33	.19	.63	.30
i-Butanol	.10	.47	.21	.15	.60	.25	.09	.36	.25	.12	.63	.19
i-Propanol												
Etanol	.11	.94	.12	.17	1.18	.14	.18	1.73	.01	.14	1.26	.11
Etielsulfied	-7.53	< .16		-5.94	< .16		-3.71			-3.17		

Porositeit van Filterskyfie 40 - 50 μ
 Pt-Blink Naaldvormige Elektrode
 1.3 M HCl as Elektroliet
 Spanning 1.4 Volt

PROEFPROSEDURE:Meting van Absorbsie-effekte.

Die optimum werkskondisies, soos bepaal deur bogenoemde vooreksperimente, is regdeur by die verdere eksperimente gebruik. Die besondere kondisies waarby elke vooreksperiment uitgevoer is, is by die betrokke tabelle (1 en 2) gespesifiseer.

Voordat enige metings uitgevoer is, is die elektrode toegelaat om vir etlike ure ten volle by die verlangde spanning te polariseer. Tegelykertyd is die lugstroom, versadig met waterdamp, oor die mikro-elektrodes gelei. Sodra volle polarisasie bereik is, is van die dampfase van die verbinding deur die rubber inspuitsdoppe direk in die lugstroom gespuut wat die geurstofmolekules na die mikro-elektrode voer waar dit 'n bepaalde polarisasie-effek uitoefen. Die effek word as 'n uitwyking geregistreer. By die bepaling van die uitwykingsgrootte is die piekvorm geïgnoreer (ook by die vooreksperimente) behalwe dat beide negatiewe (afname in polarisasie), en positiewe uitwykings (toename in polarisasie), in die volgorde wat dit voorkom, aangegee is in gevalle waar dit van toepassing is (sien tabel 1). Aan die polarisasieverandering wat deur die geurstowwe teweeggebring word, word dus 'n numeriese waarde in die vorm van 'n uitwykingsgrootte toegeken en as arbitrêre hoogte eenhede op die registreerpapier aangegee waar 1 \equiv die volle registreerderskaal (10 duim) is en ongeveer 1 mV is. Uitwykings groter as die registreerderskaal is deur grafiese ekstrapolasie van die pH-meter lesings gevind.

Die inspuut van die geurstowwe is so gereguleer dat die volle hoeveelheid binne 2 - 4 sekondes toegedien is.

Hierdeur is verseker dat daar nie skielike groot drukveranderinge plaasvind nie en die mikro-elektrode slegs vir 'n kort periode aan die verbinding in 'n relatiewe hoë konsentrasie blootgestel is. Skielike drukveranderinge lei tot 'n vermindering van die kontak tussen die elektroliet en die elektrode en 'n gevolglike verhoging van spanning tussen die elektroliet en die mikro-elektrode wat as 'n polarisasie toename geregistreer word. Waar 10 ml dampfase ingespuut is, is hierdie probleem wel ondervind.

Die mikro-elektrode is ook aan 'n laer konsentrasie vir 'n langer periode blootgestel sodat die toevoer van die verbinding min of meer ooreenstem met die toevoer uit die uitlaat van die gaschromatograaf. Om dit te bereik asook om skielike drukveranderinge uit te skakel, is die verbinding .75 meter voor die inspuitedopie in die lugtoevoerbuis ingespuut.

Omdat dit beoog is om die elektrodesisteen direk aan die uitlaat van die gaschromatograaf te koppel is dit belangrik dat die tydsduur van polarisasieverandering bekend moet wees. Deurdat sommige pieke 'n komplekse vorm en meesal 'n stert ("tailing") gehad het, was dit nie altyd duidelik wanneer die polarisasie-effek oor is nie. Hierom en vir tydsbesparing is die tydsbepalings op halwe piekhoogtes geneem. Dit moet dus onthou word dat die werklike tydsduur ongeveer en selfs meer as 3 x groter is as die wat aangegee is.

KEUSE VAN GEURSTOFVERBINDINGS

In die keuse is die klem laat val op die geurstowwe wat veral in alkoholiese drankes voorkom, onder andere linalool, asetaldehid, alkohole en veral die esters.

Omdat propaanaal, diasetiel, β -jonoon en diëtielsulfied dikwels in reukstudies gebruik word, is dit by die keuse ingesluit. Die volledige lys verbindings is in Tabel 3 aangegee.

NEEM VAN GEURSTOFMONSTERS.

In hierdie eksperimente, asook die vooreksperimente is gepoog om deurgaans dieselfde molare hoeveelheid van elke geurstofverbinding te gebruik. Hierdeur word die mikro-elektrode vir die onderskeie geurstofverbindings aan min of meer dieselfde aantal molekules blootgestel en die polarisasie-effekte kan vergelyk word.

Die geurstofverbindings was van 'n hoë suiwerheidsgraad. Uit 'n geslote houer is by 20°C en die heersende atmosferiese druk 'n berekende volume van die damp van die lugspasie bo- kant die verbinding deur middel van 'n spuit geneem en direk in die draergas gespuut. Genoemde houer het uit 'n gewone reagensbottel, voorsien van 'n rubbermembraan, bestaan. Voordat 'n monster uit 'n houer geneem is, is lug ingelaat sodat die druk in die houer gelyk is aan die heersende atmosferiese druk. Daarna is dit vir tenminste 30 minute by 20°C gehou sodat ewewig tussen die damp- en vloeistof-fase kon intree.

Uitgaande van die onderskeie parsiële drukke is die volume dampversadigde lug vir elke verbinding bereken. Die dampdrukke by 20°C is uit tabelle in die literatuur verkry. Waar die druk nie by 20°C aangegee word nie is dit deur grafiese ekstrapolasie verkry vanaf die vergelyking (Clapeyron-Clausius)

$$\log p = \frac{k}{T} + k'$$

waarby:

p = dampdruk

T = absolute temperatuur

k, k' = konstantes

Die volume lug versadig met etanol (0.2 ml) wat 'n gerieflike uitwyking in die spanningsgebied van ongeveer 1.5 V lewer, is as uitgangspunt gebruik om die molare hoeveelhede vir al die geurstowwe te bereken. Gestel die heersende atmosferiese druk = x . By 20°C is die dampdruk van etanol 43.9 mm. Hg. In 0.2 ml lug versadig met etanol is dan

$$\frac{0.2}{22,400} \times \frac{43.9}{x} \times \frac{x}{760} \times \frac{273}{293} = 4.8 \times 10^{-7} \text{ mol. etanol}$$

Die volume dampversadigde lug wat 4.8×10^{-7} mol van elke verbinding sal lewer, is met die vergelyking

$$0.2 \times \frac{\text{dampdruk van etanol by } 20^{\circ}\text{C}}{\text{dampdruk van verbinding by } 20^{\circ}\text{C}} \text{ bereken.}$$

In tabel 3 word die dampdruk en die volume vir die onderskeie verbindings aangegee.

Dit was slegs moontlik om tot 'n maksimum van 10 ml in te spuit. Vir die vyf verbindings te wete etielkapri-laar, etielkaprinaar, β -jonoon, linalool en n-heksanol was dit nie moontlik om die volle proefmonster toe te dien nie. Die resultate van Wilkens en Hartman¹⁵⁾ toon dat daar 'n reglynige log. verband tussen uitwyking en konsentrasie is. Dit wil sê wiskundig kan dit weergegee word deur die vergelyking

$$\log(\text{uitwyking}) = a \log(\text{konsentrasie}) + b.$$

Beide die konstantes a en b het bepaalde waardes vir elke verbinding. Omdat hierdie konstantes nie vir die genoemde

Tabel 3: Volume van damp van verbindings
gebruik by ondersoek

Verbinding	Dampdruk by 20°C (mm.Hg)	Volume (ml)
Etanaal	755	1.16×10^{-2}
Propanaal	261	3.36×10^{-2}
Metielasetaat	169.8	5.17×10^{-2}
Etielasetaat	72.8	0.121
Etielbutiraat	12.45	0.705
Etielkaproaat	1.25	7.07
Etielkaprilaat	.168	52.5
Etielkaprinaat	.023	382
Diasetiel	52.0	.169
β -Jonoon	.024	366
Linalool	.25	34.41
n-Heksanol	0.73	12.03
i-Pentanol	2.3	3.82
i-Butanol	8.6	1.02
i-Propanol	31.6	.27
Etanol	43.9	.2
Diëtielsulfied	49.0	.179

vyf verbindings bekend is nie en daar 'n log. verband bestaan, kan die uitwyking dus nie dienooreenkomstig met 'n eenvoudige faktor vermenigvuldig word om die uitwyking van 4.8×10^{-7} mol. te verkry nie. Die molare hoeveelhede wat vir elkeen van die genoemde verbindings ingespuut is, is soos volg:

Etielkaprilaat: 9.1×10^{-8} mol
 Etielkaprinaat: 1.26×10^{-8} mol
 β -Jonoon : 1.31×10^{-8} mol
 Linalool : 1.4×10^{-7} mol
 n-Heksanol : 4.0×10^{-7} mol

'n Verdere uitsondering is in die geval van diëtiel-sulfied gemaak. Die uitwyking wat hiermee met die 4.8×10^{-7} mol toediening en die mikro-elektrode as anode verkry is, was onhanteerbaar groot - selfs groter as die pH-meter-skaal. Daarom is slegs ongeveer 5×10^{-3} ml van die dampfase ingespuut.

EKSPERIMENTELE UITEENSETTING

Die invloed wat die elektrolietkonsentrasie op die polarisasie het, is met behulp van 0.5, 1.3 1.0, 0.8 en 0.1 M soutsuur ondersoek. Hierna is die invloed wat die aard van die elektroliet op die polarisasie het met soutsuur, 1.5 M natriumasetaat, 0.1 M. Natriumkarbonaat plus 0.1 M natriumbikarbonaat ondersoek. Tesame hiermee is die effek van die aangelegde spanning bepaal. Behalwe die polarisasie van die mikro-elektrode in 'n konstante lugstroom is polarisasie ook deur 'n bepaalde geurstof (etanol en i-pentanol) bewerkstellig. Dit is verkry deur 'n gedeelte van die lugstroom met die bepaalde geurstof te versadig en dit daarna oor die mikro-elektrode te lei. Die polariserende effek wat die ander geurstowwe op die mikro-elektrode in hierdie polarisasie toestand het, is vasgestel.

HOOFSTUK IV

RESULTATE EN BESPREKING(a) Piekvorm:

Die ideale piekvorm soos geïllustreer in Fig. 6 is 'n seldsaamheid. Die piekvorme wat algemeen voorkom is in Fig. 8 met die mikro-elektrode as anode en in Fig. 9 met die mikro-elektrode as katode, geïllustreer. Pieke met komplekse en karakteristieke vorme word in Fig. 7 geïllustreer, maar sodanige vorme het nie dikwels voorgekom nie. In Fig. 10 word die invloed wat die spanning op die piekvorm van linalool het, aangetoon. 'n Voorbeeld word ook in Fig. 11 gegee tot welke mate die pieke verander as die mikro-elektrode vir 'n langer periode aan 'n laer konsentrasie van die geurstof blootgestel word.

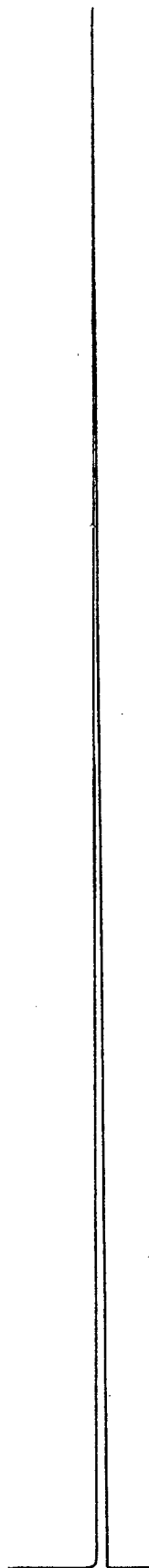
(b) Uitwykingsgrootte en tydsduur van polarisasie-effek:

Die uitwykings vir die verskillende verbindings wat met die verskillende soutsuurkonsentrasies verkry is, is in tabelle 4A, 4B, 4C en 4D aangegee. Vir die elektroliete natriumasetaat en die natriumkarbonaat plus natriumbikarbonaatbuffer is die uitwykings onderskeidelik in tabelle 5 en 6 aangegee. Die effek verkry deur die permanente polarisasie van die mikro-elektrode met een van die geurstowwe word ook in tabel 6 aangegee. Waar dit moontlik was om tydsbepalings op halwe piekhoogtes te neem, is dit by elke uitwyking aangegee. In figuur 12 en 13 is die uitwyking van sommige verbindings as 'n funksie van die spanning geskets.

Figuur 6

DIE IDEALE PIEKVORM

(LINALOOL 0.1 M Na_2CO_3 +
0.1 M NaHCO_3
-1.3 V)



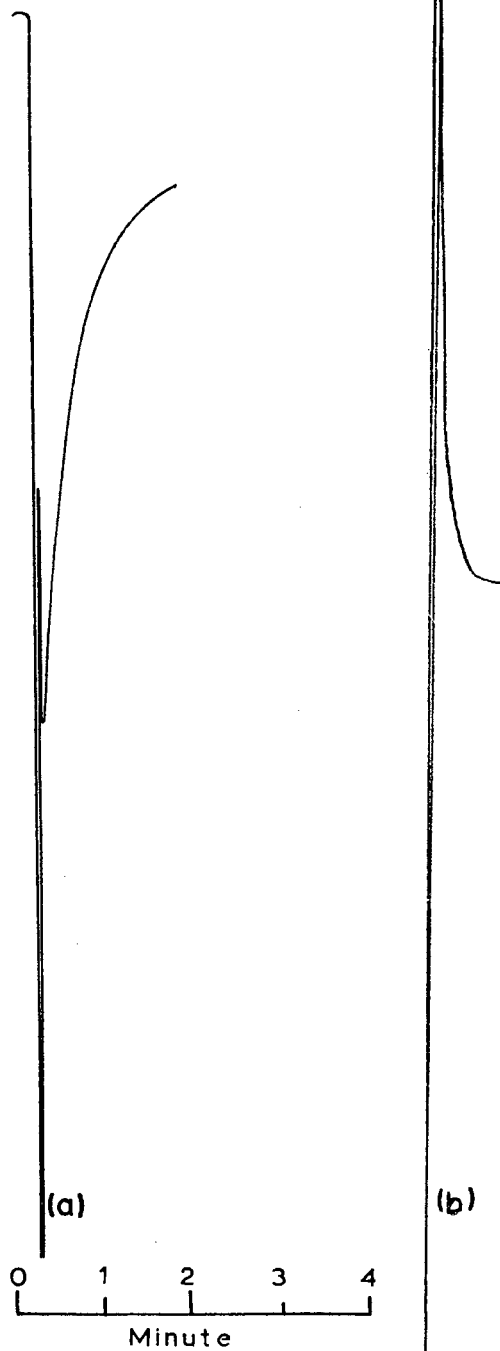
0 2 4 6 8
Minute

Figuur 7

KOMPLEKSE PIEKVORME

a) β - JONOON (1.5 M NaAc ; -1.3 V)

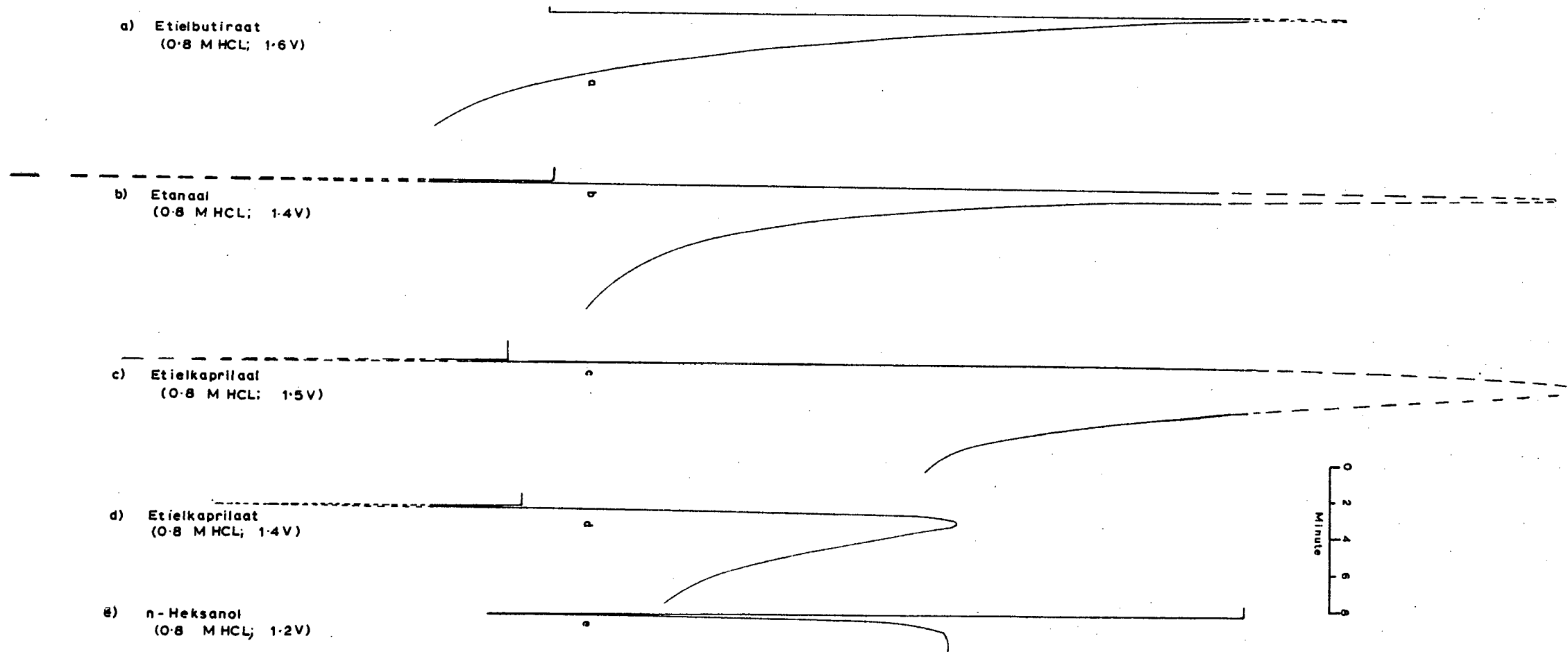
b) n - HEKSANOL
(0.1 M Na_2CO_3 +
0.1 M NaHCO_3 ;
-1.69 V)



(a)
0 1 2 3 4
Minute

(b)

Figuur 8
ALGEMENE PIEKFORME VERKRY MET MIKRO-ELEKTRODE AS ANODE



Figuur 9

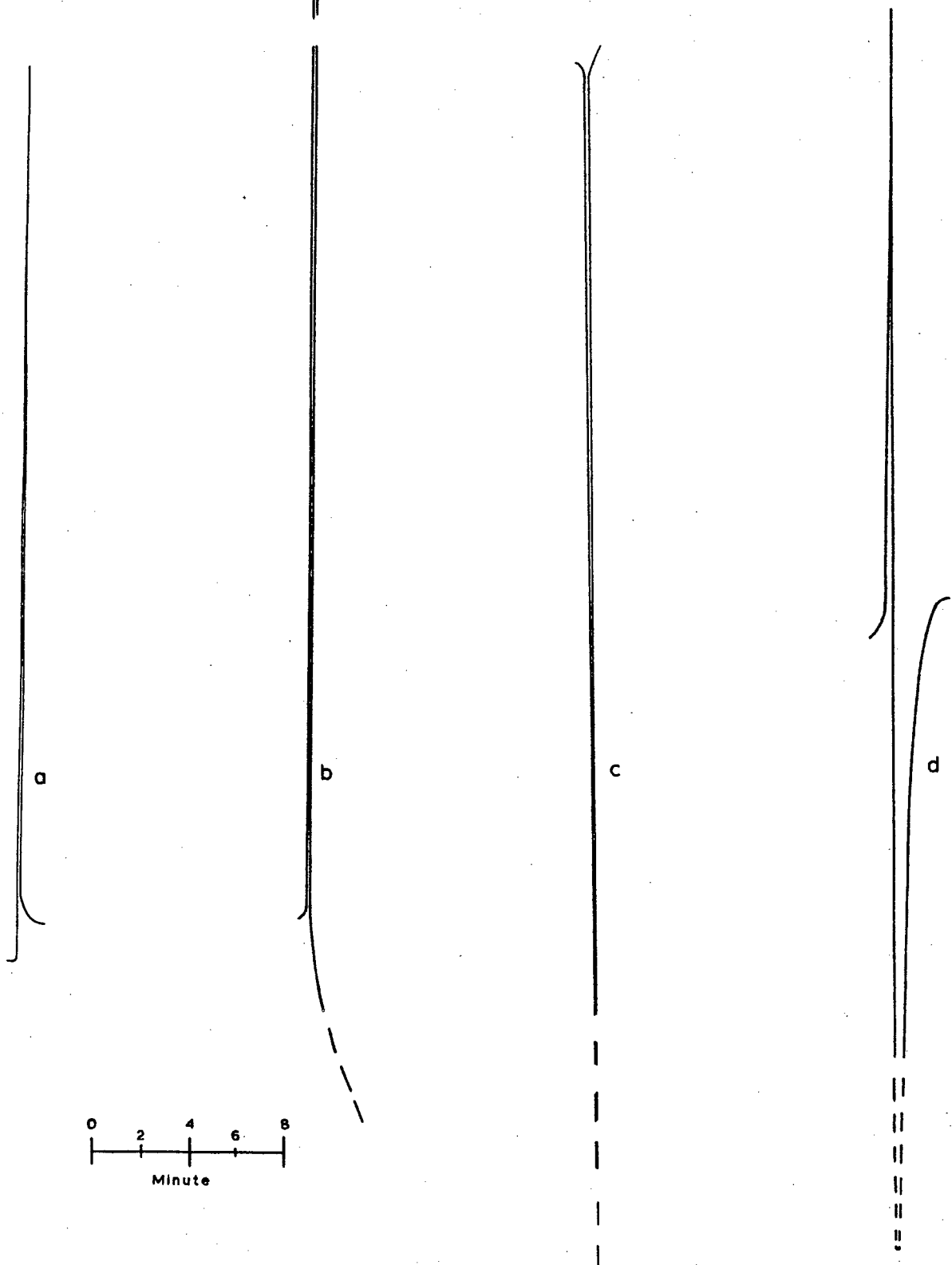
ALGEMENE PIEKVORME VERKRY
MET MIKRO-ELEKTRODE AS
KATODE.

a) i- Pentanol (0.8 M HCL; -0.8 V)

b) *p*- Jonoon (0.8 M HCL; -1.49 V)

c) Diasetiel (0.8 M HCL; -1.49 V)

d) Diasetiel (1.5 M NaAc; -1.5 V)



(c) Bepsreking van Resultate:(1) Piekvorm:

(i) Katodiese mikro-elektrode: Die ideale piekvorm, waar die polarisasie-effek vinnig plaasvind om dan weer vinnig tot die oorspronklike vlak terug te keer, het ongelukkig selde voorgekom (Fig. 6). Met die mikro-elektrode as katode is die algemene piekvorm baie na aan die ideale in die sin dat die polarisasie-verandering en die herstel daarvan vinnig plaasvind. Die finale polarisasietoestand is gewoonlik op 'n hoër of laer vlak as die oorspronklike (Fig. 9a en b). Die uitwykings is gewoonlik suiwer positief of negatief wat onderskeidelik op 'n verhoging of verlaging en daarna op die herstel van die polarisasie toestand dui (Fig. 9b en c). Die pieke wat beide 'n positiewe en negatiewe uitwyking toon kom minder dikwels by die katodiese mikro-elektrode voor. Waar dit wel voorkom vind die positiewe uitwyking gewoonlik eerste plaas, gevolg deur die negatiewe uitwyking wat ook aansienlik wyer is (Fig. 9d). Die komplekse piekvorme (Fig. 7a en b) wat moontlik kan dien vir die identifisering van 'n reuk en kwaliteitsevaluering het slegs by wyse van uitsondering in geïsoleerde gevalle voorgekom (β -jonoon; 1.5 M Na Ac, - 1.4, 1 - 3, - 1.2 V; n-Heksanol .1 M Na_2CO_3 + .1 M Na HCO_3 - 1.69 V).

Na gelang die spanning verander kan die piekvorm van 'n bepaalde verbinding al drie die basiese vorms nl. 'n suiwer positiewe of negatiewe uitwyking, die vorm wat uit beide 'n positiewe en 'n negatiewe uitwyking bestaan en 'n suiwer negatiewe of positiewe uitwyking, aanneem. Sonder inagneming van die uitwykingsgrootte kan β -jonoon beskou word. Met 'n relatiewe hoë negatiewe spanning word 'n suiwer

positiewe uitwyking verkry wat met 'n spanningsverlaging oorgaan tot die piekvorm waar beide positiewe en negatiewe uitwykings voorkom. Met verdere spanningsverlagings verander die piekvorm in dié waar 'n suiwer negatiewe uitwyking verkry word. Hierdie geval word by die 1.5 M natriumasetaat en die natriumkarbonaat-natriumbikarbonaat buffer as elektroliet verkry (vgl. tabel 5 en 6). By diasetiel is die volgorde positiewe, positief en negatief, positief met 1.5 M NaAc as elektroliet terwyl met .5 M HCl die volgorde negatief, negatief en positief, negatief is (vgl. tabel 5 en 4D). Piekvorme wat verander van positief en negatief na suiwer positief of negatief word ook gevind. (Vgl. β -jonoon tabel 4D en 4E; i-Pentanol, tabel 4B). By die meeste geurstowwe bly die piekvorm met 'n progressiewe afname van die spanning dieselfde (vgl. bv. Linalool en i-Pentanol in tabel 5 en 6 ens.).

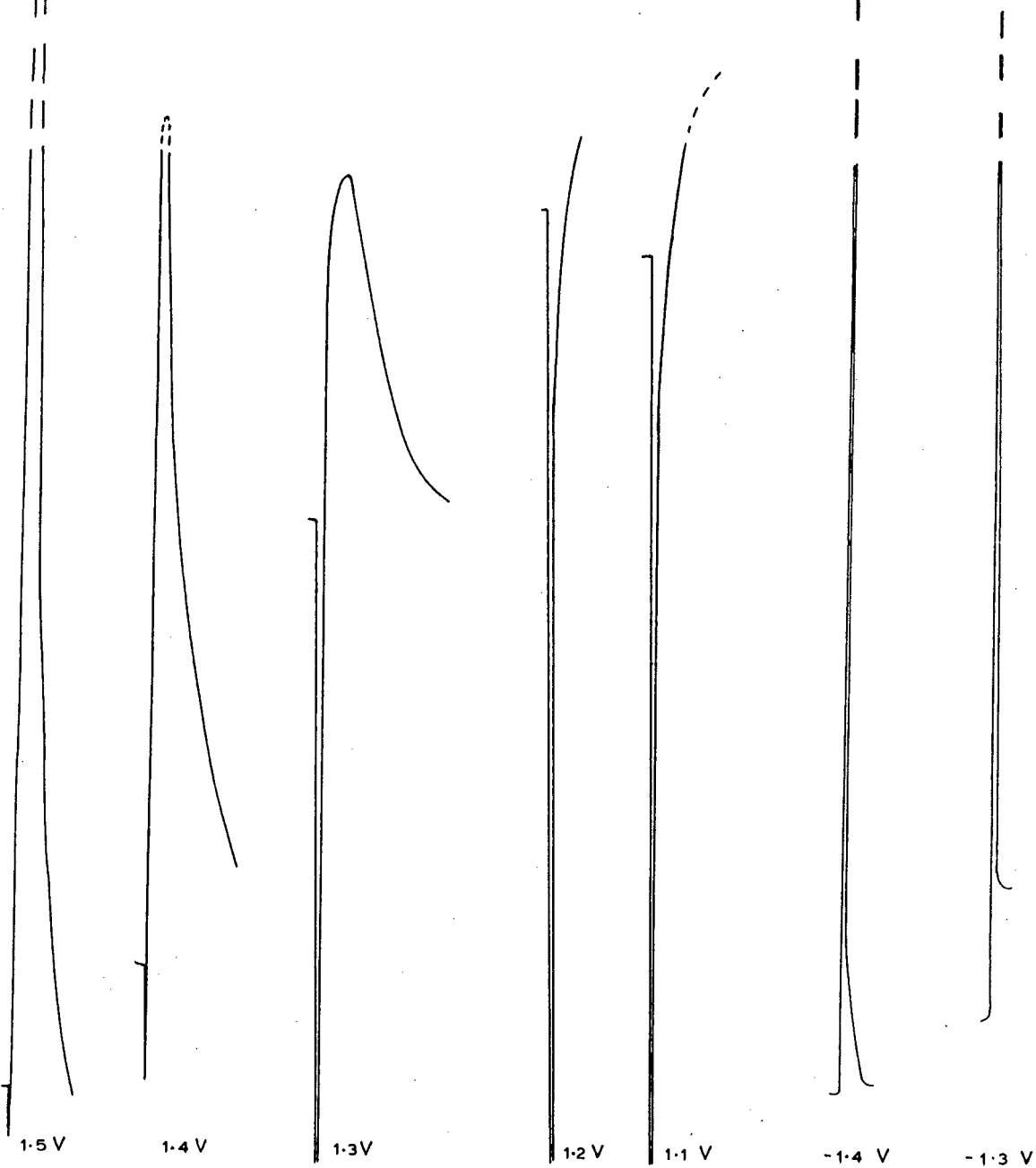
Hoewel die elektrolitiese produkte by die mikro-katode dieselfde is en slegs die geleidingsvermoë van die verskillende elektroliete verskil (en aanleiding gee tot 'n verskil in spanning tussen die elektroliet en mikro-elektrode), kan geen ondubbelsinnige ooreenkoms tussen die piekvorme van 'n bepaalde verbinding gevind word nie. Selfs by die verskillende soutsuur konsentrasies kon geen duidelike ooreenkoms gevind word nie.

(ii) Anodiese mikro-elektrode:

Polarisasieverandering vind vinnig plaas maar die herstel is langsaam sodat breë onsimmetriese pieke met 'n opvallende onsimmetriese vorm verkry word. Die finale polarisasietoestand kom selde ooreen met die oorspronklike toestand (Fig. 8). Die piekvorm waar 'n negatiewe uitwyking

Figuur 10

INVLOED VAN SPANNING OP DIE PIEKVORME
VAN LINALOOL
(0.8 M HCL)



0 2 4 6 8
Minute

gevolg deur 'n positiewe uitwyking verkry word, kom algemeen voor. Genoemde volgorde het altyd gegeld. Die negatiewe uitwyking is altyd baie nou terwyl die positiewe uitwyking breed is en die onsimmetriese vorm toon. Suiwer positiewe en negatiewe uitwykings het ook voorgekom. By die hoë spannings het slegs die positiewe uitwykings met die uitsondering van propanol en diëtielsulfied, voorgekom. Weens die hoë spanning het 'n toename van polarisasie altyd voorgekom.

Met spanningsveranderinge geld dieselfde oorwegings as by die katode gebruik as mikro-elektrode. In Fig. 10 is sommige van die piekvorme van linalool by verskillende spannings geskets. Wat elektroliet-konsentrasie en-aard betref kan ook geen duidelike ooreenkoms betreffende die piekvorm gevind word nie.

(iii) Sensitiwiteit: Die feit dat die naaldvormige elektrode 'n groter uitwyking as die spiraalvormige elektrode gee, dui daarop dat die kleiner kontakvlak tussen elektroliet en elektrode 'n groter gevoeligheid lewer (tabel 1). Die sisteem behoort baie gevoeliger te wees as van 'n uiters dun elektrode gebruik gemaak word.

(2) Uitwykingsgrootte:

'n Uitwyking kan eers as noemenswaardig beskou word as die absolute bedrag ≥ 1 is. Hiervolgens kan propa-naal, metielasetaat, etielasetaat, propanol in die bespreking geïgnoreer word.

(i) Anodiese mikro-elektrode: 'n Opvallende gevoeligheid, hoewel 'n uiters klein hoeveelheid ingespuut is, word vir diëtielsulfied verkry. Nie alleen word groot uitwykings en nou pieke verkry nie, maar met die afname van die spanning

TABEL 4A

Tydsduur en Grootte van Uitwyking met 0.1 M HCl as Elektroliet

Spanning(Volt)	1.59 V		1.5 V		1.4 V		1.3 V		1.2 V		1.1 V		1.0 V		.8 V		.6 V		.3 V	
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)
Propaanaal	.03	.16	.14		.10	.79	.01	.39												
Etaanaal	.81	.77	.88	~.02	.82	.99	.82	.02	.85	.02										
Metielasetaat	1.46	.63	.78	.98	.49	1.31	.16	1.02	.04	1.10										
Etielasetaat	.70	.16	.24	.16	.07	.21	.01	.24												
Etielbutiraat	.94	.98	.53	.84	.34	1.13	.11	.95												
Etielkaproaat	3.47	~2.36	2.05	2.2	.13	.47	.25	.13	.15	.14										
Etielkaprilaat	3.66	~2.05	2.08	2.28	.82	.02	.76	.16	.31	.19										
Etielkaprinaat	1.46	.68	.62	.82	.03	.03	.13	.14												
Diasietiel	.42	.02			.67	2.8	.07	.07	.04	.03										
Jonoon	1.99	.80	.56	.06	.96	.03	.26	.06	.06	.11										
Linalool	1.03	.30	.03	.47	.62	.25	.10	.03	.12	.14										
n-Heksaanol	.26	.16	.06	.58	.06	.14	1.23		.12	.14										
i-Pentanol	.44	.21	.22	.28	.65	~.02	.93	~.06	.09	.06										
i-Butanol	.21	.16	.08	.21	.09	.06	.07	.65	.24	.10										
i-Propanol	.68	.79	.17	.63	.03	.32	.03	.32	.03	.06										
Etanol	2.16	~.95	1.14	.82	.02	.47	.01	.32	.02											
Etielsulfied	3.12	~.1			.29	.02	.23	.06	.08	.16										
	.32	.14	3.37	~.1	.68	2.02	.15	1.42	2.28	~.1										
Spanning(Volt)	-1.6 V		-1.5 V		-1.4 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-.9 V		-.7 V		-.5 V		-.3 V	
Propaanaal																				
Etaanaal																				
Metielasetaat																				
Etielasetaat																				
Etielbutiraat	-.58	.02	-.20	.06	-.02	.05														
Etielkaproaat	-1.64	.03	-.75	.05	.06		.07	.16												
Etielkaprilaat	-.40	.06	-.24	.05	.08	.32	.11	.17												
Etielkaprinaat	-.02		-.01	.03																
Diasietiel	-6.99		-3.38		-.89	.02	.67	.22	.04											
Jonoon	3.95		3.93		1.69	.02														
	-.13	.47	-.10		-.17	.63	.91	.03	.30	.05	.05	.09								
Linalool	2.08	.02	1.69	.03	.83	.05	.48	.09	.14	.11	.03	.08								
n-Heksaanol	-.52	.17	-.20	.17	.07	.44	.08	.44												
i-Pentanol	-.20	.16	.12		.22	.31	.24	.30	.11		.02		.03	.12	.08	.23	.08	.28	.09	
i-Butanol	.03	.05	.05	.16	.08	.30	.07	.28												
i-Propanol	.09	.23	.07	.16	.04	.13	.03	.09												
Etanol	-.08	.16																		
Etielsulfied																				

TABEL 4B

Tydsduur en Grootte van Uitwykings met 0.5 M HCl as Elektroliet

Spanning(Volt)	1.5 V		1.4 V		1.3 V		1.2 V		1.1 V		1.0 V		0.8 V		0.6 V					
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)
Propenaal	.10		.12	.19	.04	.28														
Etenaal	-1.26 3.24 ~ .79		-2.42 2.50	.63	-1.63 1.26	.99	-.15 .30	.95	.05											
Metielasetaat	.45		.23	1.07	.08	.44	.05	.11												
Etielasetaat	.34	.23	.10	.39	.06	.10	.04	.05												
Etielbutiraat	1.11 ~ 1.1		.54	.79	.27	.47	.13	.06	.02	.16										
Etielkaproaat	2.42 ~ 3.15		1.56	2.76	.47	2.52	-.20	.32	-.10 .02	.06										
Etielkaprilaat	-.05 3.08	4.72	-.69 1.52	2.80	-.38 .50	2.99	-.44 .25	.25	-.02 .43	.06	-.31	.41	-.12	.35						
Etielkaprinaat	1.07 ~ 1.57		.35	1.10	-.51	.28	-.48	.32	-.64	.33	-.51	.41	-.20	.28	-.10	.16				
Diasetiël	-1.94 .94	1.18	-.70 .80	1.10	-.08 .29	.02 .63	.11				-.30									
B-Jonoon	.48	.50	-.31 .07	~ .02 .47	-.68	.16	-.74	.33	.54	.47	-.34	.79	-.17	.32	-.10	.16				
Linalool	2.43 ~ .47		-.38 1.29	.02 2.99	-1.1 .81	~ .05 2.20	-1.2 .29	.11	-1.37	.14	-.80	.17	-.37	.16	-.06 .06	.10				
n-Heksanol	2.36	1.07	1.43	1.24	.36	1.31	-.26	.30	-.48	.28	-.31	.57	-.12	.25						
i-Pentanol	1.38	.65	1.13	.82	.39	.33	.10	.11	-.05	.02	-.05	.02								
i-Butanol	.78	.39	.53	.61	.18	.14	.11	.17												
i-Propanol	-.12		-.22		.06	.13														
Etanol	-.66 1.94	1.57	-.5 1.09	.02 1.62	-.09 .24	.03 1.94	.11	.41												
Etielsulfied	-7.40 0.33	<.1																		
			-10.5	<.1	-9.7	<.1	-7.57	<.1	-6.01	<.1	-5.40	<.1	-.59	.03	-.07	.1				
Spanning(Volt)	-1.52 V		-1.4 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-1.0 V		-.9 V		-.7 V		-.5 V		-.3 V	
Propenaal	-.02	.32																		
Etenaal	.02	.16																		
Metielasetaat	-.07	.47	.02	.10	.01	.08														
Etielasetaat	-.05	.03	.08	.05	.03	.10														
Etielasetaat	.18	.03	.11	.03	.04	.06														
Etielbutiraat	.14	.05	.18	.05	.07	.06	.02	.05												
Etielkaproaat	.43	.17	.40	.14	.19	.13	.08	.14	.07	.55										
Etielkaprilaat	.55 -.17	.13	.44	.16	.24	.14	.12	.14	.07											
Etielkaprinaat	.18 -.16	.02 1.15	.10 -.06	.08	.06 -.03	.11	.12	.19	.14	.44										
Diasetiël	3.81 4.59	4.02	.10 1.74	.03 .06	-.03 1.08	.02 .06	-.04 .26	.05 .10			.02 .02	.11	-.37	.28	-.44	.32	.14	.91		
B-Jonoon	-.17		-.14		.06		-.08	.16	-1.06	.11	-.37	.28	-.44	.32	.14	.91				
Linalool	2.89	<.08	1.31	.06	.72	.10	.24	.10	.11											
n-Heksanol	.50	.14	.44	.14	.24	.16	.15	.38	.10	.32	-.05	.47	.16	.03	.40	.10	.66	.08	.75	.03
i-Pentanol	1.13	.16	.66	.21	.46	.17	.18	.25	.22	.44	.10	.47	.16	.03	.40	.10	.66	.08	.75	.03
i-Butanol	.32	.16	.27	.16	.14	.14	.04	.14												
i-Propanol	.28	.14	.18	.13	.09	.13														
Etanol	-.14	.13	.14	.06	.08	.08	.03	.13												
Etielsulfied			.04	.08	.04	.13	.05	.10												

TABEL 4C

Tydsduur en Grootte van Uitwykings met 0.5 N HCl as Elektroliet

Spanning(Volt)	1.6 V		1.5 V		1.4 V		1.3 V		1.2 V		1.1 V		1.0 V		.8 V		.4 V	
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)
Propanaal	.13	.16	.07	.63	.05	.19	.02											
Etanaal	-1.84		-1.14		-1.76		-1.00		-.21	.03								
Metielasetaat	3.85	1.26	2.36	.79	1.34	.91	.53	1.32	.05									
Etielasetaat	.69	1.18	.31	1.18	.11	1.18	.05	.79										
Etielbutiraat	.37	.17	.16	.16	.06	.16	.01	.11										
Etielbutiraat	1.07	1.10	.60	1.09	.24	.91	.09	.88										
Etielkaproaat	2.39	~4.09	1.44	3.61	.64	3.28	.17		-.06	.13	-.04	.24						
Etielkaprilaat	2.53	~4.72	1.46	3.78	-.43		-.58	3.21	-.21	.14	-.06	.16	-.05					
Etielkaprinaat	.90	1.89	.40	1.18	-.04		.09	.76	-.04		-.06	.16						
Diasetiel	-.98	~4.02	-.90	.02	-.22	.02	.32	.82	-.18	.06	-.02	.24	-.06	.16				
Di-Jonoon	.69	.88	.67	.77														
Linalool	.78	.61	-.05	.48	-.09	.24	1.04	-.12	.08	.09	.24	-.18	.14					
Linalool	2.93	~.79	1.92	.58	-.12		-.28	.16	-.49	2.83	-2.14	.13	-1.49	.13	-.40	.16	-.02	.05
n-Heksanol	2.36	1.21	1.43	.97	-.03		-.26	.06										
i-Pentanol	1.66	.76	.89	.63	.56	1.13	.11	1.10	-1.01	.32	-.30	.24	-.23	.14				
i-Butanol	.71	.52	.39	.33	.38	.68	.08	.87	-.08	.39	-.07	.21	-.04	.16			-.08	.11
i-Propanol	-.09	.1	-.13		-.12		-.05	.05										
Etanol	1.17	1.78	.87	3.15	-.07		-.22	1.29										
Etielsulfied	2.0	~4.1	0	~4.1	-12.96		-9.24	~4.1	-7.30		-3.69	~4.1	-2.06	.22	-.42	.16	-.23	.02
Spanning(Volt)	1.49 V		-1.4 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-.8 V		-.5 V		-.2 V		-.006 V	
Propanaal			-.01															
Etanaal	.03	.1	.07	.03	.08	.02	.06	.03	.06	.05								
Metielasetaat	-.09		-.03															
Etielasetaat	.11	.02	.06	.03	.05	.02												
Etielbutiraat	.12	.02	.09	.03	.06	.02												
Etielkaproaat	.25	.02	.18	.03	.07	.02	.04	.29										
Etielkaprilaat	.53	.14	.28	.11	.21	.14	.13		.07									
Etielkaprinaat	.54	.43	.28	.25	.20	.28	.23	.49	.15	.16								
Etielkaprinaat	.10	.14	.08	.08	.13	.01	.19	.44	.13	.47								
Diasetiel	-1.25	.03	-.36	.05	-.02	~4.1	.13	.02	.06	.05								
Di-Jonoon	4.99	~4.02	3.55	~4.02	2.57	~4.08	1.43	.1	.45	.1	-.36	.19						
Linalool	2.52	~.05	1.7	.1	1.09	.13	.77	.1	.29	.1								
n-Heksanol	.31	.16	.26	.22	.26	~.32	.25	.32	.11	.39								
i-Pentanol	1.60	.1	.66	.28	.34	.11	.38	.17	.22	.44	.92	.03	1.44	.08	2.05	.06	1.92	.06
i-Butanol	.25	.47			.13	.33	.06	.08										
i-Propanol	.15	.21	.18	.14	.07	.14	.04	.03										
Etanol	-.09		.06	.16	.06		.04	.03										
Etielsulfied	.04	.02	.07	.05	.05	~.02	.09	.02	.05									

~0 = Groter as pH-meter-skaal

TABEL 4D

Tydduur en Grootte van Uitwykings met 1.0 M HCl as Elektroliet

Spanning(Volt)	1.6 V		1.5 V		1.4 V		1.3 V		1.2 V		1.1 V		1.0 V		.8 V			
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)
Propanaal	.08	.38	.06	.24	.04	.39												
Etanaal	3.08	1.57	2.18	1.73	1.64	1.57	.74	1.94	.39	1.72	.13	1.42	.06		.10			
Metielasetaat	.29	.65	.18	.41	.32	.55	.04	.28	.03	.36								
Etielasetaat	.09	.32	.02	.17	.01	.24												
Etielbutiraat	.66	.55	.53	.61	.43	.60	.16	.46	-.30	.17								
Etielkaproaat	1.30	3.75	.74	2.22	-.05 .62	1.61	-.38	.19	.06	.57	-.14	.17	-.13		.12	1.18		
Etielkaprilaat	1.38	3.67	-.08 .70	2.49	-.11 .61	1.62	-.29	.16	-.18	.19	-.21	.16	-.17	.17	.14	.66		
Etielkaprinaat	.35	.85	.21	.47	.07	.27	-.54	1.18	-.33	1.92	-.50		-.42	.28	.25			
Diasetiel	.85	.93	-.19 .34	.05 .88	-.58	.14	-.75	.14	-.74	.14	-.44	.22	-.14	.32				
β -Jonoon	.49	.76	-.46 .13		-1.88	.29	-2.58	.16	-2.55	.39	-1.35	.46	-.72	.96	-.25	.55		
Linalool	-.3		-1.90 1.40	4.7	-5.9 1.05	4.8	-6.77 .71	4.79	-5.08 .67	.79	-3.52 1.01	1.14	-1.12 .82		-.04 .65	.05		
2.00	2.03																	
n-Heksanol	1.12	1.51	-.31 .87	.08 1.18	-1.38	.16	-2.24	.14	-2.89	.06	-.87	.22	-.52	.19	-.06 .04	.11 .95		
1-Pentanol	1.01	1.00	.61	.84	.25	.32	-.72	.13	-.79	.14	-.59	~.14	-.21	.16	-.03 .06	.13 .87		
1-Butanol	.52	.76	.26	.80	.13	.95	-.12	.13	-.08	.11	-.05	.42						
1-Propanol	-.12		-.11		-.06		-.09		-.04									
Etanol	.60	2.27	-.02 .23	1.81	-.02 .16	2.36	-.07	.11	-.02	.13								
Etielsulfied	-0	<.1	-0	4.1	-0	4.1	-0	<.1	-0	4.1	-7.2	4.1	-3.98	4.1	-1.05	.03		
Spanning(Volt)	-1.43 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-1.0 V		-.9 V		-.8 V		-.6 V		-.4 V	
Propanaal																		
Etanaal	-.10		.05		.04													
Metielasetaat	.02	.14																
Etielasetaat	.15	.13	.08	.13	.06	.06												
Etielbutiraat	.20	.10	.11	.13	.05	.11												
Etielkaproaat	.32	.36	.24	.50	.14	.71												
Etielkaprilaat	.46	.72	.31	.46	.18	.32	.08		-.04									
Etielkaprinaat	.10	.25	.08	.17	.04	.33	.04		-.04									
Diasetiel	.35	.16	.47	.14	.33	.08	.16	.06	-.04	.16								
β -Jonoon	7.73	4.08	8.50	4.08	5.42	4.08	2.25	~.13	-1.09	.16	-2.49	.06	-1.61	.17	-.53	.28		
Linalool	1.87	.14	1.58	.14	1.01	.14	.39	.16	-.15	.11	-.01	.16	-.01	.16			.29	.13
n-Heksanol	.25	.30	.20	.16	.13	.32	.12	.21	.06									
1-Pentanol	.50	.13	.68	.14	.81	.65	.51	.74	.19		.28	.03	1.31	.06	1.26	.05	2.27	~.03
1-Butanol	-.27		-.05		.21	.22	.11	.19	.02								1.53	.08
1-Propanol	.21	.28	.13	.30	.09	.32	.04											
Etanol	.14	.47	.05	.13	.05	.25												
Etielsulfied	.17	.10	.24	.06	.18	.14	.14	1.4	-.04									

0 = Groter as pH-meter-skaal

TABUL 48

Tydsduur en Grootte van Uitwykings met 1.3 M HCl as Elektroliet

Spanning(Volt)	1.6 V		1.5 V		1.4 V		1.3 V		1.22 V		1.11 V		1.10 V		0.8 V		0.6 V		0.3 V	
Verbinding	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)	Uitwyking (Arbitrêre eenhede)	Tyd (min)
Propaansul	.04	.71	.07	.79	.03	.63	.02	.21							.14					
Etanaal	2.32	.14	2.03	1.48	1.47	1.42	1.02	1.71	-.23	1.65	-.08		.06							
Metielasetaat	1.14	.60	.11	.43	.02	.39	.03	.32												
Etielasetaat	.05	.27	.02	.19	.03	.31	.01	.16												
Etielbutiraat	.53	.95	.40	1.56	.24	.57	.19	.47	.11	.63										
Etielkaproaat	1.35	.26	.77	4.25	.47	1.89	.26	1.29	.06	.16				.06	.63					
Etielkapriilaat	1.36	.33	.69	3.52	.54	2.83	.24	2.20	-.03	.10	.04	.63		.10	.63					
Etielkapriinaat	.32	.98	.18	.83	.20	1.42	.06	.28												
Diasietiel	.77	.95	.54	1.20	.28	1.34	.07	.63												
n-Jonoon	.32	.41	.21	.63	.14	.47	.08	.36	-.36	.28	-.39	.71	-.17	1.26						
Einaalool	1.70	.87	1.37	1.40	.95	.13	.59	1.22	-.20	.05	-.48	.11	-.22	.16			.41	-.18	.16	
n-Hekanaal	.96	1.46	.71	2.11	.39	.13	.23	.95	-.08	.10	-.16	1.42	-.14	.28						
1-Pentanol	.84	1.04	.53	1.15	.29	.95	.10	.63	-.07	.06	-.07	.16	-.03	.31	-.06	.63	-.04	.13	-.04	.14
1-Butanol	.49	.63	.28	.99	.15	.60	.04	.47												
1-Propanol	-.07		.08				.09		.06											
Etanol	.64	3.0	.31	1.76	.17	1.18	.06	.87												
Etielsulfied	-3.77	.25	.46								-2.38	.41	-1.98	.1	-.30	.16	-1.11	.1		
Spanning(Volt)	-1.45 V		-1.4 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-.9 V		-.7 V		-.5 V		-.1 V		-.003 V	
Propaansul																				
Etanaal	-.08		-.08				.03		.03											
Metielasetaat	-.04	.05																		
Etielasetaat	-.06	.10	-.02	.11																
Etielbutiraat	-.28	.06	-.29	.06	-.08	.14	-.04	.30												
Etielkaproaat	-1.52	.11	-1.36	.03	-.65	.08	-.19	.05	-.02	.047										
Etielkapriilaat	-.27	.13	-.43	.11	-.10	.14	-.10	.16												
Etielkapriinaat	.10		.09		.03		.03													
Diasietiel	-1.71	.10	-1.25	.05	-.17	.11														
n-Jonoon	8.26	.41	7.84	.41	3.14	.03	2.05	.03	.37	.016	-.32	.31	-.18	1.1						
Einaalool	2.34	.03	1.98	.03	.93	.06	.52	.05	.15	.06										
n-Hekanaal	-.36	.14	-.21	.13	-.09	.14	-.03	.16	.04		.03	.05			.11	.05	.15	.10	.17	.095
1-Pentanol	.06	.10	.14		-.10															
1-Butanol	-.06	.24																		
1-Propanol	.03	.10	.02	.10	.03	.13														
Etanol			.02	.16																
Etielsulfied																				

TABEL 6

Tydteuur en Grootte van Uitwykings met 0.1 M FeHCO_3 + 0.1 M Na_2CO_3 as Elektroliet

Spanning(Volt)	-1.69 V		-1.6 V		-1.5 V		-1.4 V		-1.3 V		-1.2 V		-1.1 V		-1.0 V		-0.9 V		-0.7 V			
Verbinding	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)	Uitwy- king (Arbi- trêre eenhe- de)	Tyd (min)		
Propanaal																						
Etanaal	.74	.02	.42	.03	.28	.03	.29	.02	.21	.08	.11	.02	.05	.02								
Metielasetaat	.12	.09	.09		.20	.16	.04		.05													
Etielasetaat	.10	.06	.02		.12	.16	.03		.04													
Etielbutiraat	.15	.06	.12	.08	.15	.05	.10	.04	.05													
Etielkaproaat	.22	.39	.43	.13	.34	.15	1.27	.08	.16		.07	.07	.05									
Etielkaprilaat	.44	.17	.86	.08	.60	.09	.39	.09	.26	.16	.10		.10	.16								
Etielkaprineat	.91	.07	1.05	.07	.73	.08	.43	.07	.44	.08	.15	.22	.19	.28								
Diasetiel	7.0	4.2	6.02	4.2	3.87	4.2	2.51	1.16	1.87	1.16	0.9	.24	.46	.16	.18	.09	.06	1.02	.47			
β -Joonon	7.04	4.4	6.13	4.4	3.31	4.4	2.14	.03	1.0	.08	.58	.07										
Linalool	2.4	.071	3.44	4.1	1.7	.08	1.5	.06	.94	.07	.52	.06	.20	.07	.12	.06	.06					
n-Heksanol	11.06	.04	.87	.07	.58	.08	.32	.07	.21	.07	.12	.07										
1-Pentanol	-1.06	1.58	-1.37	4.2	-1.12		-0.83		-0.73		-0.69		-0.45	1.1	-0.29							
1-Butanol	.24	.08	.21	.09	.20		.14		.06		.04											
1-Propanol	.16				.11		.08		.03		.02											
Etenol	.03				.07		.03		.04													
Etielsulfied	3.91				3.77		2.98		1.31		.89		-0.31		-0.22		-0.12					
	20 ml lug/min. deur AMOH				25 ml lug/min. deur EtOH																	
Spanning(Volt)	1.6 V		-1.6 V		-1.6 V		-1.4 V															
Propanaal	.03																					
Etanaal	-0.05																					
Metielasetaat	1.43		.50		.75		.06		.26		.05		.27		.04							
Etielasetaat	.08		.65																			
Etielbutiraat	.08		.39																			
Etielkaproaat	.20		.66		.03																	
Etielkaprilaat	1.54		2.05		.15		.32		-.09		.16											
Etielkaprineat	1.11		1.81		.24		.28		.17		.06		.07									
	.45		.38		.47		.07		.30		.09											
Diasetiel	-.06		5.62		-1.35				3.5		.16		2.74		.16							
β -Joonon	.52		.23		1.61		.06		.92		.08		.49		.35							
Linalool	-.32		.04																			
	.14		.24		1.75		.05		.80		.07											
n-Heksanol	.26		.19		-.87		.06		-.14													
1-Pentanol	.16		.21		.25				.17		.06											
1-Butanol	.10		.19		.10				.22		.05											
					-.05		.02															
1-Propanol					.06				.10		.06											
Etenol	.60				.05				-.07		.07											
Etielsulfied	-1.01																					

in die gebied 1.6 - 1.0 V word 'n stadige uitwykingsafname gevind (tabel 4). In hierdie opsig is diëtielsulfied uniek en vir die bepaling van die reukintensiteit van diëtiel-sulfied hou hierdie sisteem, met soutsuur as elektroliet, beslis moontlikhede in.

In uitwykingsgrootte word diëtielsulfied deur etanaal gevolg. Hoewel met 'n lae soutsuurkonsentrasie van die elektroliet, redelike groot uitwykings vir etielkaproaat, etielkaprilaat en etielkaprinaat verkry is, is die resultaat nogtans teleurstellend as die intense reuke wat hierdie esters by lae konsentrasies lewer, in gedagte gehou word. Van die alkohole lewer linalool die grootste uitwyking terwyl vir bepaalde soutsuur konsentrasies ook vir n-heksanol, i-pentanol en etanol redelike groot uitwykings verkry word. Geen noemenswaardige uitwykings word vir diasetiel en β -jonoon met die mikro-elektrode as anode verkry nie. Met die uitsondering van diëtielsulfied neem die genoemde verbindings en veral die esters etlike minute om na die oorspronklike polarisasietoestand terug te keer.

(ii) Katodiese mikro-elektrode: Waar diëtielsulfied en etanaal onder anodiese kondisies groot uitwykings gegee het, is die **uitwykings** onder katodiese kondisies absoluut onbeduidend, behalwe in die geval van die karbonaat-bi-karbonaat buffer, waar eersgenoemde groot uitwykings gee. Linalool is die enigste verbinding wat onder beide die anodiese en katodiese kondisies redelike groot uitwykings gegee het. β -Jonoon en diasetiel wat albei geen noemenswaardige uitwykings gegee het nie, gee egter onder katodiese kondisies groot uitwykings. Die uitwykings by die esters verkry is weer teleurstellend en is selfs kleiner as onder

anodiese kondisies. Die versadigde alkohole kan verontagsaam word behalwe i-amielalkohol wat 'n uitsonderlike gedrag toon. Met soutsuur as elektroliet gee dit groot uitwykings by 'n laer spanning en dit is selfs groot met uiters klein (.006 V) aangelegde spanning (tabel 4C). In hierdie geval kan die uitwyking waarskynlik aan 'n redoksreaksie toegeskryf word. Die duur van die polarisasie-effek is by al hierdie gevalle betreklik kort.

Geen definitiewe neigings kan vir beide die anodiese- en katodiese kondisies met die variasie van die soutsuur-konsentrasie bespeur word nie. Verskille wat wel voorkom kan aan 'n lae graad van reproduseerbaarheid toegeskryf word. Wat die elektroliet-aard betref word geen preferensiële gevoeligheid getoon nie, met die uitsondering van diëtielsulfied wat ook groot uitwykings met die karbonaat-bikarbonaat buffer onder katodiese kondisies gee. Origns bly die sisteem slegs vir diasetiel, β -jonoon en linalool met die drie elektroliet soorte en die mikro-elektrode as katode, sensitief.

Die grafiek van uitwyking teenoor aangelegde spanning toon ook geen kenmerkende profiele waarvolgens identifikasie en evaluerings gedoen kan word nie. Deurdat beide 'n negatiewe en positiewe uitwyking by bepaalde pieke in sommige gevalle voorkom, word die toedrag van sake verder gekompliseer (vgl. kurwes van etanol en linalool met .1 M HCl as elektroliet), (Fig. 12 en 13).

Selektiewe afmatting, wat in die geval van die neus geld, kom by die mikro-elektrodesisteem bepaald nie voor nie. 'n Aanhoudende blootstelling van die mikro-elektrode aan die genoemde alkohole lei tot 'n aansienlike verlaging van die

uitwykings vir die geurstowwe wat normaalweg groot uitwykings gee en, wat die reukeienskappe betref, nie aan die alkohole verwant is nie (vgl. tabel 6).

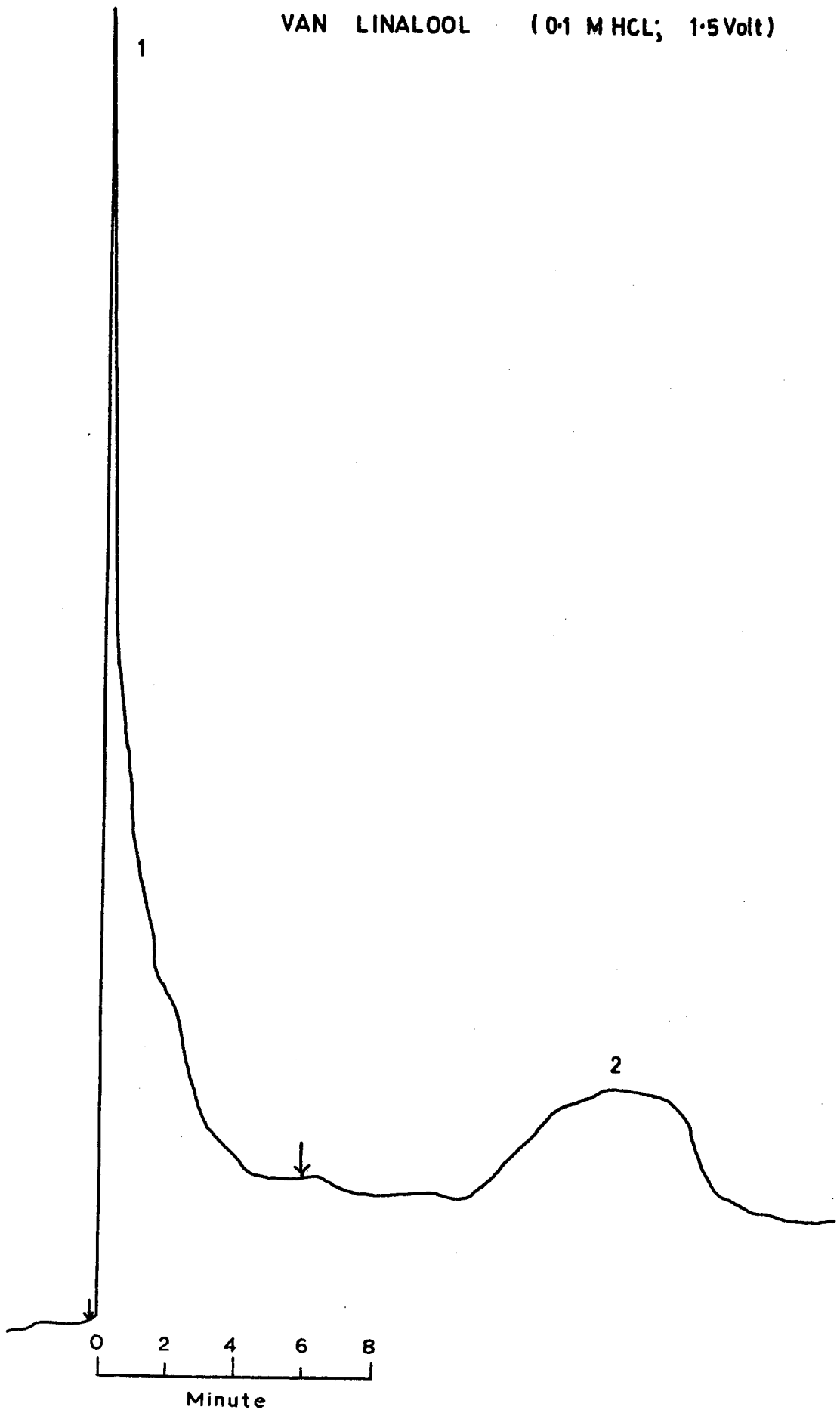
Waar die konsentrasie van 'n verbinding deur diffusie verlaag is en dan vir 'n langer periode aan die mikro-elektrode blootgestel word, word ook teleurstellende resultate gelewer in die sin dat 'n lae gevoeligheid en onsimmetriese breë plekke verkry word (Fig. 11). Omdat die vlugtige verbindings na die gaschromatografiese skeiding in 'n mindere of meerdere mate in diffusie bande, gemeng met die draergas, voorkom, word dit verwag dat dieselfde resultate verkry sal word indien die elektrode-sisteem as 'n addisionele detektor aan die uitlaat van die gaschromatograaf gekoppel word.

In die literatuur word gereeld na β -jonoon en die organiese swawelverbindings, weens hulle lae drempelkonsentrasies, verwys (10, 11, 17). 'n Opvallende aspek is dat die gevoelige elektrode-sisteem juis vir diëtielsulfied en β -jonoon die sensitiefste is. Die versadigde alkohole het ook geen besondere intense reuke nie wat ook deur die elektrode-sisteem weerspieël word (tabel 6). Ook 'n redelike gevoeligheid word vir diasetiel en linalool getoon, wat self intense reuke het. Hierdie mate van ooreenstemming word beëindig sodra die reukintensiteit van die hoër esters met die sensitiwiteit van die elektrode-sisteem vergelyk word.

Skerp en stink reuke word onderskeidelik deur Amoore²⁾ as elektrofilies en nukleofilies geklassifiseer. Diëtielsulfied, berug vanweë sy onaangename reuk en etanaal met sy skerp reuk is ook die enigste verbindings wat 'n hoë gevoeligheid met 'n anodiese mikro-elektrode lewer. Die komplekse aard van die uitwykings is egter te verwarrend om

Figuur 11

**INVLOED VAN DIFFUSIE OP PIEKVORM EN SENSITIVITEIT
VAN LINALOOL (0.1 M HCL; 1.5 Volt)**

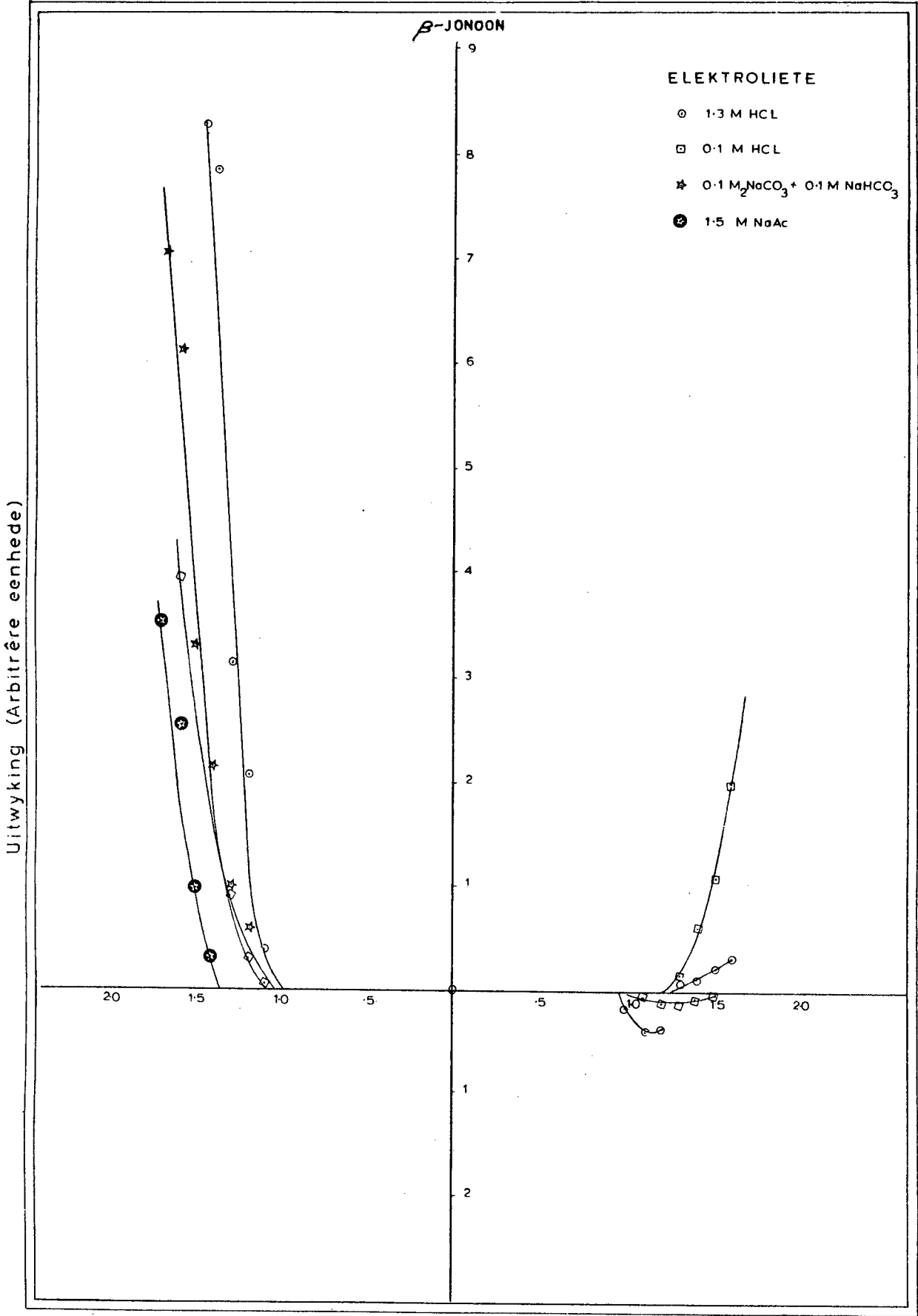


1) Piekvorm van Onvermengde Monster

2) Piekvorm na Vermenging deur Diffusie in Draergas

FIGUUR 12

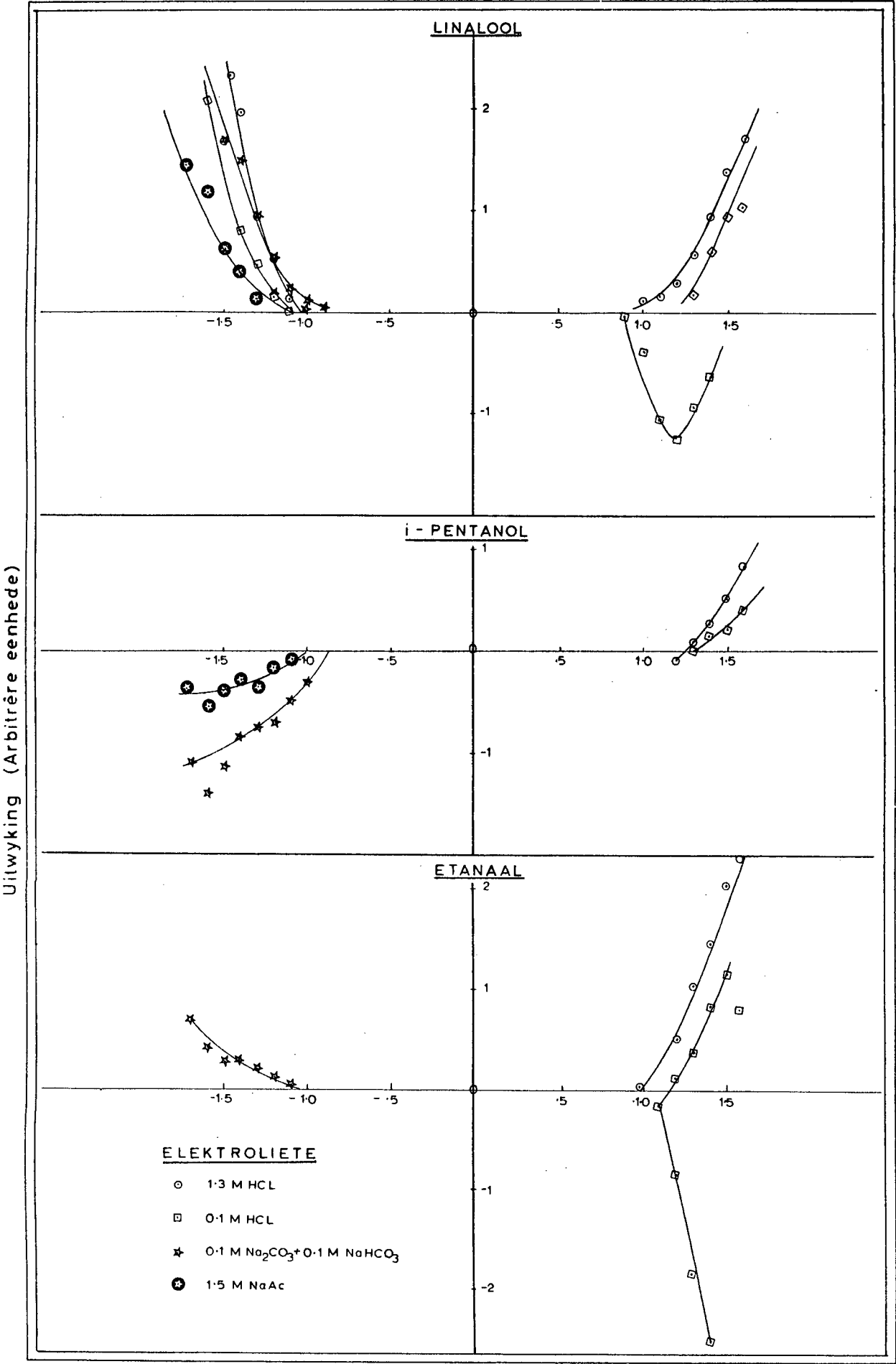
Die Invloed van Spanning op die Uitwykingsgrootte



Aangelegde Spanning oor Elektrodes (volts)

FIGUUR 13

Die Invloed van Spanning op die Uitwykingsgrootte



Aangelegde Spanning oor Elektrodes (volts)

enige ooreenkoms te vind. Verbindings met aangename reuke soos β -jonoon, diasetiel en linalool is onder katodiese kondisies die aktiefste maar geen duidelike verband kon hiervan afgelei word nie.

Die uitwýkings verkry word ook moeilik in terme van polarisasieverskynsels verklaar. Weens die induktiewe effek behoort i-propanol op polarisasiegronde 'n groter effek as etanol te hê. In plaas daarvan word 'n verlaging van die polarisasietoestand van die mikro-elektrode veroorsaak. Netso kan ook geen rede gevind word waarom die elektrode-sisteem gevoeliger vir dié esters met molekulêre gewigte groter as etielasetaat, is nie. Die verbindings is ook van 'n te uiteenlopende aard om sonder meer onderlinge vergelykings en gevolgtrekkings in verband met die struktuur te maak.

GEVOLGTREKKING

Wilkens en Hartman¹⁵⁾ maak daarop aanspraak dat differensiële reukspesifisiteit deur die variasie van die aard, vorm en grootte van die mikro-elektrode, die variasie van die aangelegde spanning en die aard en konsentrasie van die elektroliet verkry kan word. Aan die effek wat die aangelegde spanning, aard van die mikro-elektrode en aard en konsentrasie van die elektroliet op die uitwykingsgrootte het, word veral waarde geheg. Die effek van spanning op die uitwykingsgrootte onder bepaalde kondisie is vir die verskillende geurstowwe as karakteristiek bevind. In hierdie ondersoek kon egter geen besondere of karakteristieke kenmerke in die piekvorme en grafiese profiele onder die verskillende kondisies (spanning, aard en konsentrasie van die elektroliet) waaraan die kwaliteit van 'n bepaalde reuk gekoppel kan word, gevind word nie. Vir die evaluering van reukkwaliteite skiet die apparaat in sy huidige vorm dus ver te kort.

As 'n instrument om reukintensiteite te meet hou dit moontlikhede in indien die sensitiwiteit verder verhoog word. Waar die reukintensiteite van 'n beperkte aantal verbindings bepaal word, moet die optimum kondisies vir elke verbinding gevind word. Om vas te stel of die apparaat oor 'n molare faktor soos die neus beskik, is die beskikbare data in verband met drempelkonsentrasies nog te beperk.

Weens die totale onvermoë om die organoleptiese eienskappe van verbindings te evalueer kan die apparaat as 'n addisionele gaschromatografiese detektor op hierdie gronde alleen verwerp word. As 'n addisionele detektor moet dit ook in staat wees om uiters klein hoeveelhede geurstowwe

in min of meer diffuse bande kort opeenvolgend te kan waarneem. Die sensitiwiteit vir die meeste geurstowwe is nog heeltemal te laag en die duur van die polarisasieverandering met die mikro-elektrode as anode is te lank om aan hierdie vereistes te voldoen.

'n Verdere rede waarom die apparaat nie as 'n elektroniese analoog van die neus beskou kan word nie, is die algehele afwesigheid van 'n verskynsel ekwivalent aan selektiewe reukafmatting. Hoewel die sensitiwiteit van die apparaat vir die geurstowwe verlaag word, kan dit as 'n voordeel by objektiewe reukbeoordeling beskou word aangesien verwante reuke nog waargeneem kan word.

LITERATUUR VERWYSINGS

1. Kalmus, H., "Molecular Structure and Organoleptic Quality,"
S.C.I. Monograph No.1, Soc. of Chem. Ind., London,
1957 p.17.
2. Roderick, W.R., J. Chem. Ed., 43, 510 (1966).
3. Moore, D.R., J. Chem. Ed., 37, 434 (1960).
4. Crocker, E.C. en Sjöström, L.B., Chem. Eng. News,
27, 1922 (1949).
5. Guadagni, D.G. et al., Nature, 200, 1288 (1963).
6. Stoll, M., "Molecular Structure and Organoleptic Quality"
S.C.I. Monograph No.1, Soc. of Chem. Ind., London,
1957, pl-12.
7. Durrans, T.H., Chem. Abstr., 13, 1864 (1919).
8. Naves, Y.R., "Molecular Structure and Organoleptic
Quality",
S.C.I. Monograph No.1, Soc. of Chem. Ind., London,
1957, p.39-41.
9. Stoll, M., IVme Symposium Méditerranéen Sur l'Odorat,
Cannes. Feb. 18 - 20, 1965.
Verslag gelewer deur R.W. Moncrieff, Chem. Ind.,
719 (1965).
10. Bayer, E., J. of Gas Chrom., 4, 67 (1966).
11. Moncrieff, R.W., "The Chemical Senses" 2nd. ed.,
Leonard Hill Ltd., London, 1951.
12. Saul, E.L., J. Chem. Ed., 23, 296 (1946).
13. Wright, R.H., "Molecular Structure and Organoleptic
Quality."
S.C.I. Monograph No.1, Soc. of Chem. Ind., London,
1957, p.93.
14. Amooore, J.E., Nature, 199, 1912 (1963).
15. Wilkens, W.F., & Hartman, J.D., J. Food Sci., 29,
272, (1964).
16. Hartman, J.D., Proc. Am. Soc. Hart. Sci., 64, 335 (1954).
17. Wright, R.H., "The Science of Smell" Basic Books Inc.,
New York, (1964).